

Novel subst. pyrazole deriv. intermediates for selective herbicides - are e.g. 4-ethoxy-carbonyl-1-methyl-pyrazole-5-sulphonamide

Patent Assignee: NISSAN CHEM IND LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 6009317	A	19940118	JP 83154682	A	19830824	199409	B
			JP 93121526	A	19830824		
JP 94080047	B2	19941012	JP 83154682	A	19830824	199439	
			JP 93121526	A	19830824		

Priority Applications (Number Kind Date): JP 83154682 A (19830824); JP 93121526 A (19830824)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 6009317	A		26	A01N-047/36	Div ex application JP 83154682
JP 94080047	B2		25	C07D-231/18	Div ex application JP 83154682
					Based on patent JP 6009317

Abstract:

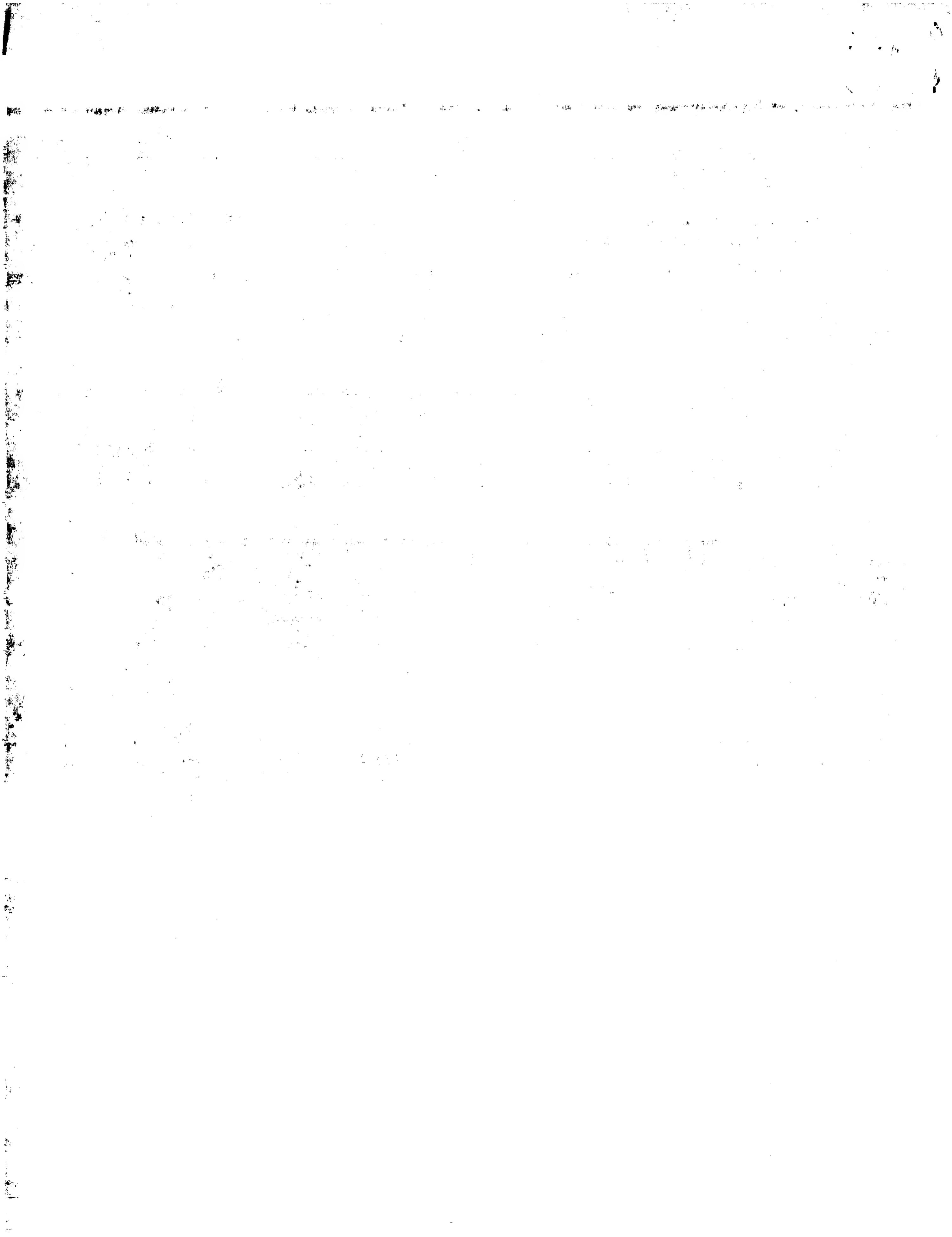
JP 6009317 A

5-Substd. pyrazole derivs. of formula (I) are new. A = H, lower alkyl or phenyl; B = H or lower alkyl; D = H, lower alkyl, COOR₁, COAr, halogen, NO₂ or SO₂NR₂R₃; Q = SO₂NH₂, SO₂NCO or SO₂NHCOOR₄; R₁ = H, lower alkyl, allyl, propargyl, lower alkoxyalkyl, haloalkyl, lower alkoxy carbonylalkyl or benzyl; Ar = opt. halo subst. phenyl; R₂, R₃ = lower alkyl; R₄ = lower alkyl or phenyl; provided that (I; A = phenyl, B = CH₃, D = Cl and Q = SO₂NH₂) is excluded.

USE - (I) are intermediates for pyrazole sulphonylurea derivs. which are selective herbicides.

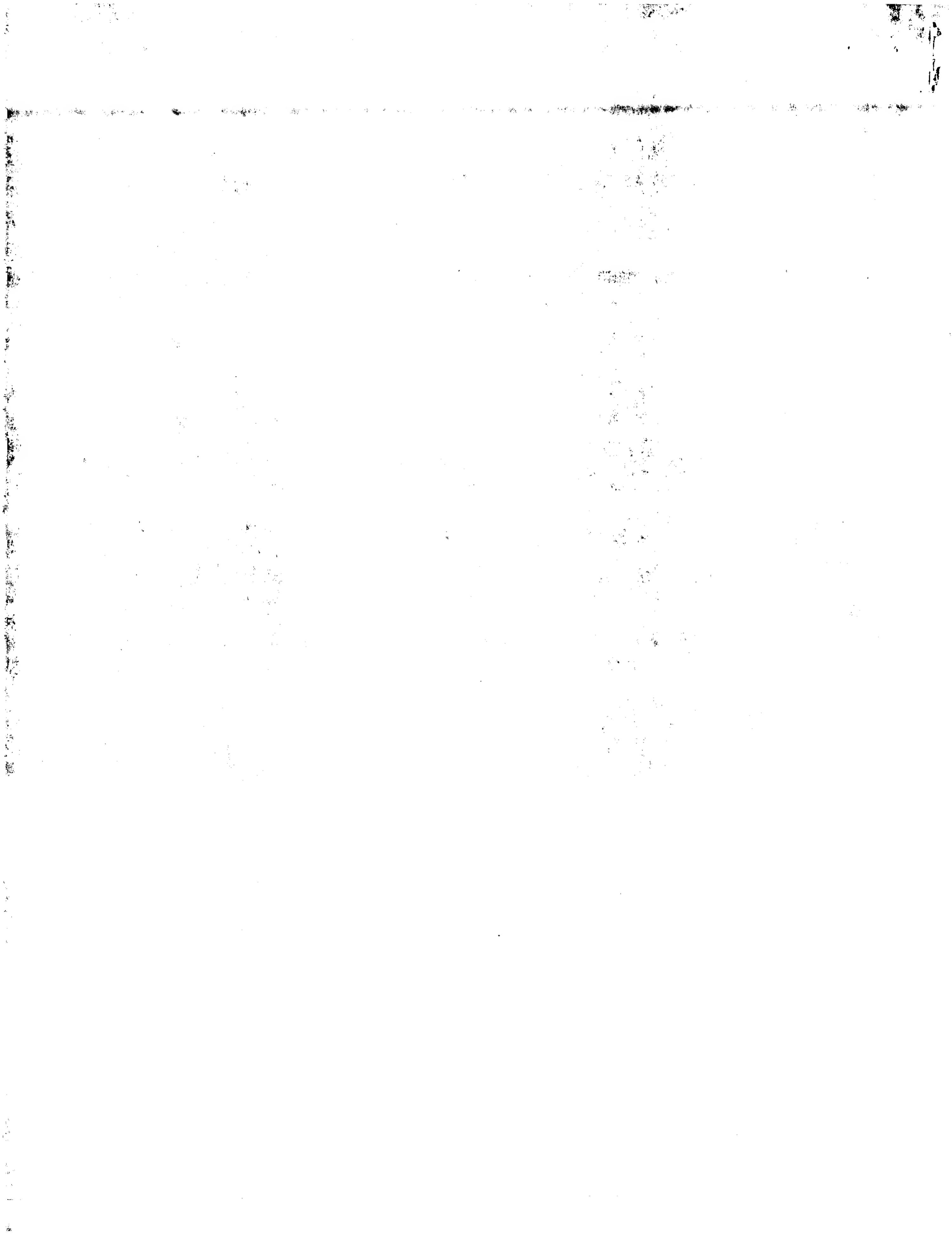
In an example, an aq. soln. (20 ml) of ethyl 5-mercaptop-1-methylpyrazole-4-carboxylate (7.1 g) and NaOH (1.6 g) was added to 28% aq. NH₃ (100 ml). To the aq. soln. 6% aq. NaOCl soln. (61 g) was added at 5-10 deg.C. The crystals were filtered off and washed to obtain sulphenamide (5.6 g) which was suspended in water and to the suspension, satd. aq. KMnO₄ (5.5 g) was added at room temp. with vigorous stirring. After work-up 1.8 g crystalline 4-ethoxycarbonyl-1-methylpyrazole-5-sulphonamide was obtained.

Further 28 examples of (I) are given, e.g. 4-methoxycarbonyl-1-methylpyrazole-5-sulphonamido, 4-chloro-1,3-dimethylpyrazole-5-sulphonamido, 1,3-dimethylpyrazole-5-sulphonamido, 1,3-dimethyl-4-nitropyrazole-5-sulphonamido, etc.



Dwg.0/0

Derwent World Patents Index
© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.
Dialog® File Number 351 Accession Number 9788445



OK

+1

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-9317

(43)公開日 平成6年(1994)1月18日

(51) Int.Cl. ⁵ A 01 N 47/36 C 07 D 231/18 491/048 // (C 07 D 491/048 239:00	識別記号 101 E 8930-4H F I	技術表示箇所
---	---------------------------	--------

審査請求 有 発明の数1(全26頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-121526
 (62)分割の表示 特願昭58-154682の分割
 (22)出願日 昭和58年(1983)8月24日

(71)出願人 000003986
 日産化学工業株式会社
 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
 (72)発明者 鈴木 文夫
 山口県小野田市大字小野田6903-1 日産化
 学工業株式会社小野田工場内
 (72)発明者 岩沢 義博
 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工
 業株式会社中央研究所内
 (72)発明者 佐藤 敏明
 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工
 業株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ピラゾールスルホニルウレア誘導体、その製法および該誘導体を含有する選択性除草剤

(57)【要約】

【構成】一般式(X-1) :

【化1】

かつQがSO₂NH₂を示す場合を除く。]で表される5-置換ピラゾール誘導体。

【効果】本発明化合物は、除草剤の中間体として有用である。

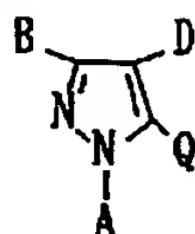
〔式中Aは水素原子、低級アルキル基またはフェニル基を示し、Bは水素原子または低級アルキル基を示し、Dは水素原子、低級アルキル基、COOR₁（R₁は水素原子、低級アルキル基、アリル基、プロパギル基、低級アルコキシアルキル基、ハロアルキル基、低級アルコキカルボニルアルキル基またはベンジル基を示す。）、COAr（Arはハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基を示す。）、ハロゲン原子、ニトロ基またはSO₂NR₂R₃（R₂、R₃はそれぞれ低級アルキル基を示す。）を示し、QはSO₂NH₂、SO₂NCOまたはSO₂NHCOR₄（R₄は低級アルキル基またはフェニル基を示す。）を示す。但し、Aがフェニル基かつBがメチル基かつDが塩素原子

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(X-1) :

【化1】



(X-1)

〔式中Aは水素原子、低級アルキル基またはフェニル基を示し、Bは水素原子または低級アルキル基を示し、Dは水素原子、低級アルキル基、COOR₁（R₁は水素原子、低級アルキル基、アリル基、プロパギル基、低級アルコキシアルキル基、ハロアルキル基、低級アルコキカルボニルアルキル基またはベンジル基を示す。）、COAr（Arはハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基を示す。）、ハロゲン原子、ニトロ基またはSO₂NR₂R₃（R₂、R₃はそれぞれ低級アルキル基を示す。）を示し、QはSO₂NH₂、SO₂NCOまたはSO₂NHCOR₄（R₄は低級アルキル基またはフェニル基を示す。）を示す。但し、Aがフェニル基かつBがメチル基かつDが塩素原子かつQがSO₂NH₂を示す場合を除く。〕で表される5-置換ピラゾール誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規なピラゾールスルホニルウレア誘導体、当該化合物の製法および当該化合物を有効成分とする選択性除草剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術および課題】特開昭55-102577号および特開昭56-139466号公報にはピリジンスルホニルウレア誘導体が、特開昭56-169688号公報にはピロールスルホニルウレア誘導体が除草剤として有用である旨が記載されている。また一方、従来ピラゾール誘導体としては例えば、特公昭54-36648号、特開昭54-41872号、特開昭57-2276号、特開昭57-58670号および特開昭51-133265号公報記載の化合物などが除草剤として有用であることが知られている。

【0003】イネ、小麦、トウモロコシ等重要な作物を

10

雑草害から守り增收をはかる為に除草剤を使用することは欠くことができない。特に近年はこれらの有用作物と雑草の混在する耕地において、作物と雑草の茎葉部へ同時処理しても作物に対して薬害を示さず雑草のみを選択的に枯殺しうる選択性除草剤が望まれている。また、環境汚染防止、輸送、散布の際の経済コスト低減等の観点から、できるだけ低薬量で高い除草効果をあげる化合物の探索研究が長年にわたり続けられている。このような特性を有する化合物のいくつかは選択性除草剤として現在使用されているが、以前としてこれらの性質を備える新しい化合物の需要も存在する。

【0004】先にあげたピリジンスルホニルウレア誘導体およびピロールスルホニルウレア誘導体は従来の除草剤に比して低薬量で優れた除草効果をあげるが、有用作物に対する選択性は示さない。また、従来知られているピラゾール誘導体の一部のものはイネに対して選択性を示すが、比較的高薬量を必要とし、必ずしも満足できる特性を有するとはいえない。

【0005】

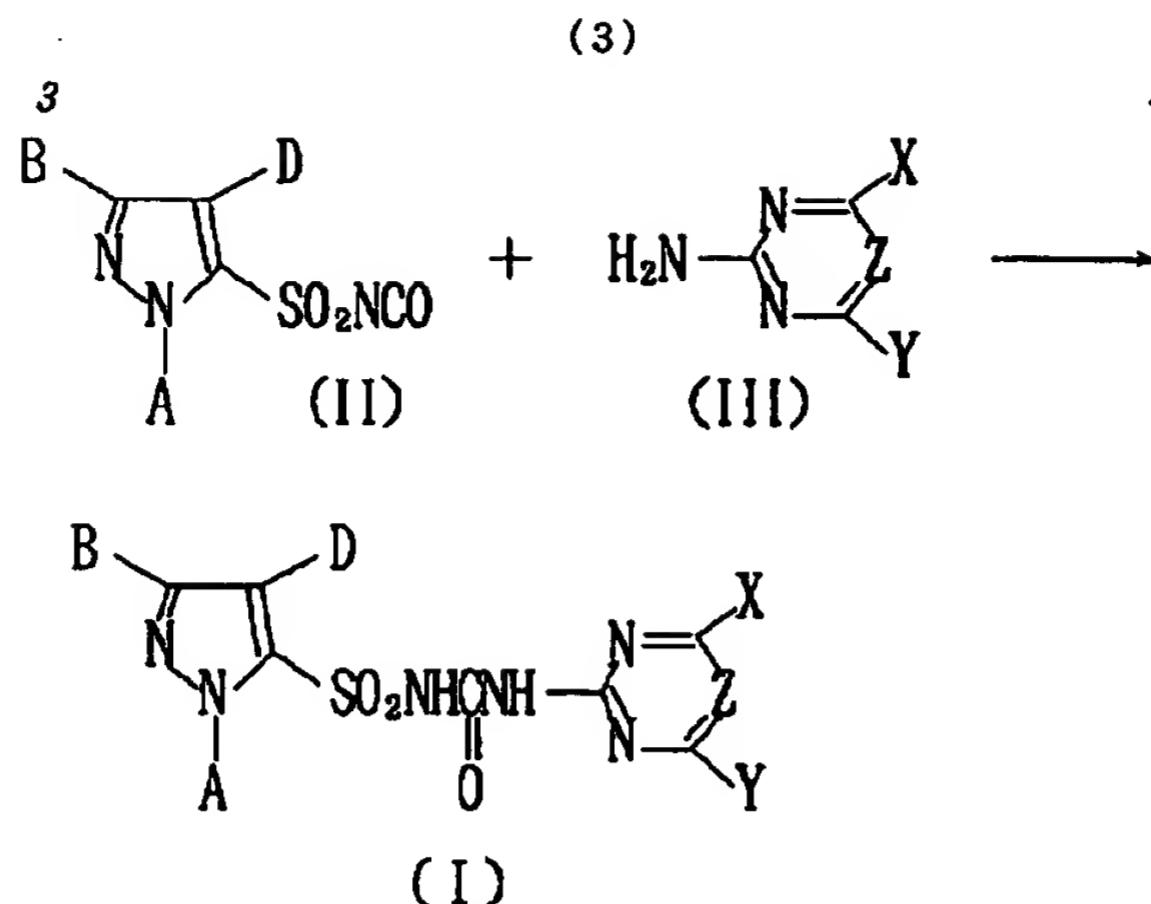
【課題を解決するための手段】本発明者らは、重要作物に対して選択性のある除草剤を開発するため長年にわたる研鑽をつづけ殺草力のより高い、かつ選択性をもつ化合物を生み出すべく、多くの化合物についてその除草特性を検討してきた。その結果前記一般式(I)で表される本発明化合物が土壤処理、茎葉処理のいずれの場合にも多くの雑草に対して、公知のピリジンスルホニルウレア誘導体およびピロールスルホニルウレア誘導体と比較しても格段に強い殺草力を有しつつ重要作物であるイネ、小麦、トウモロコシに対して高い安全性を有することを見いだして本発明を完成した。一方、本発明化合物は従来の除草剤に比して非常に低薬量で高い除草活性を示すことから他果樹園、非耕地用の除草剤としても有用である。

【0006】一般式(I)で表される本発明化合物は新規化合物であり、下記の反応式1～3のいずれかを選ぶことにより容易に製造できる。

反応式1

【0007】

【化2】



【0008】〔式中A, B, D, X, YおよびZは前記と同じ意味を示す。〕

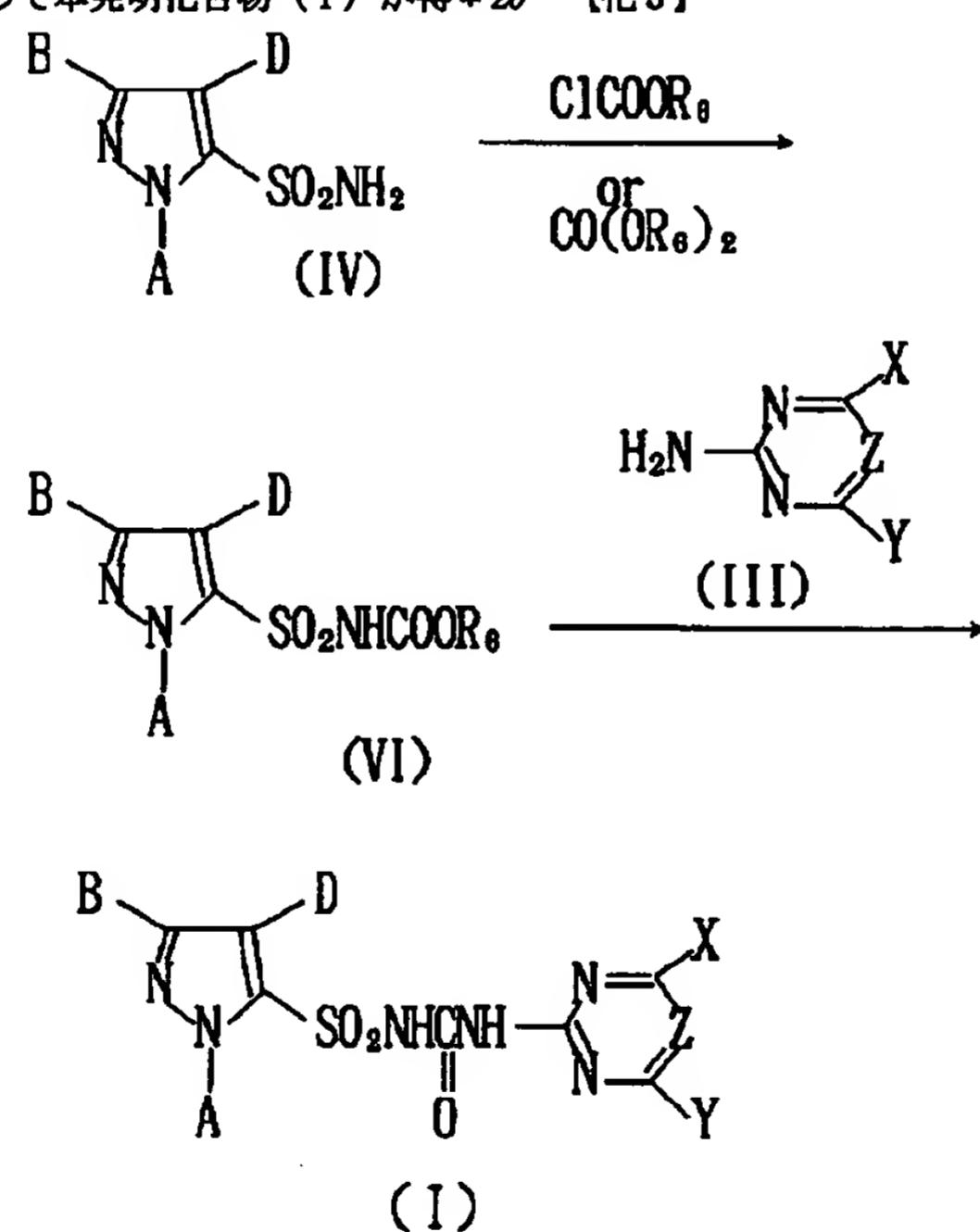
すなわち、ピラゾールスルホニルイソシアナート誘導体を、充分に乾燥したジオキサン、アセトニトリル等の不活性溶媒に溶かし、これに式 (III) で表されるビリミジンまたはトリアシン誘導体を添加し攪拌することにより、一般的に速やかに反応して本発明化合物 (I) が得

*られる。反応が進行しがたい場合には適当な塩基、例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ピリジン、ナトリウムアルコキシド、水素化ナトリウム等の微量を添加することにより容易に反応が進行する。

〔0009〕 反応式2

[0010]

31



【0011】〔式中A、B、D、X、YおよびZは前記と同じ意味を示す。R₆はアルキル基もしくはフェニル基を示す。〕

すなわち、ピラゾールスルホンアミド誘導体(IV)を、アセトン、メチルエチルケトン等の溶媒中、炭酸カリウム等の塩基存在下クロルギ酸エステルもしくは炭酸エステルと反応させ、反応後塩酸等酸性物質で処理すること

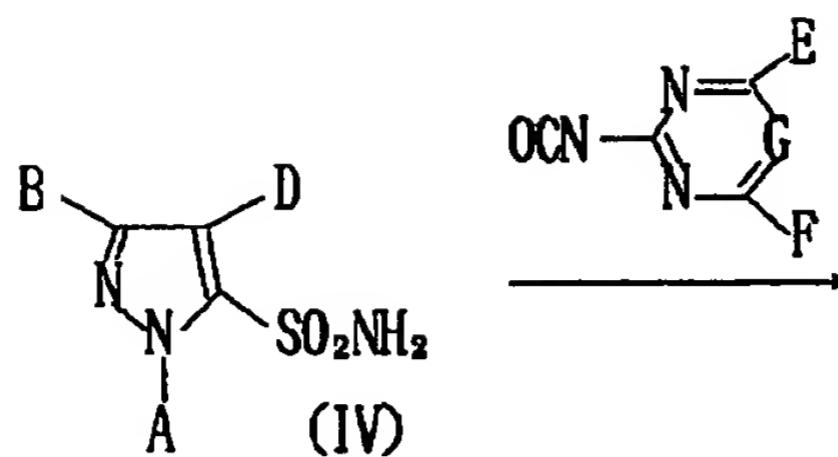
により化合物(VI)を得る。次いでトルエン等の溶媒中にて化合物(III)と加熱することにより本発明化合物(I)を得ることができる。

[0012] 反応式3

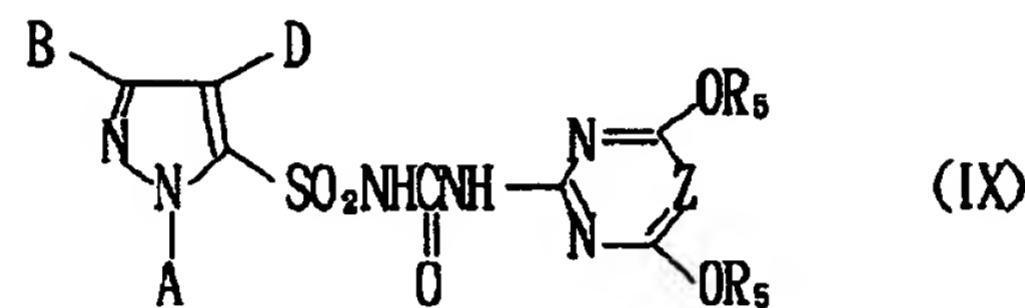
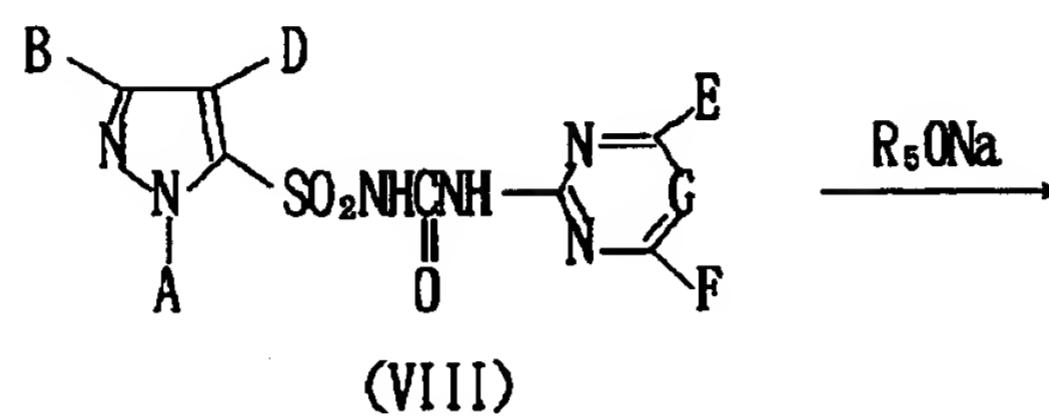
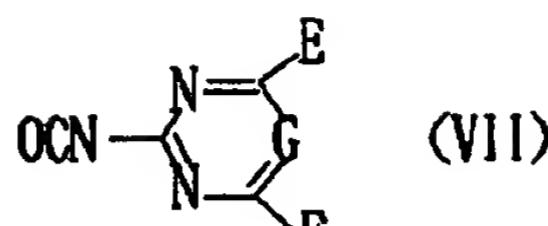
(0013)

44

5



6

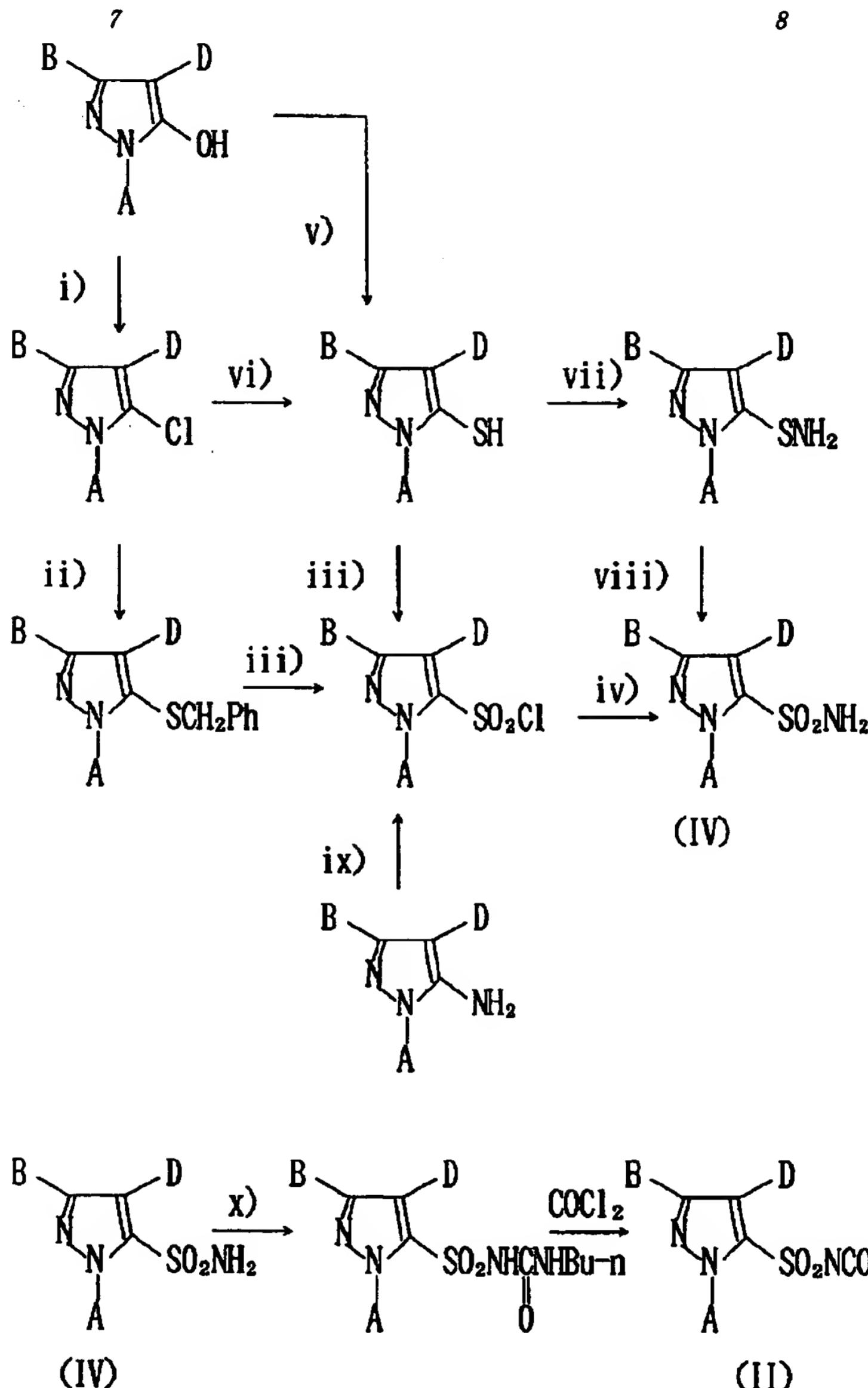


【0014】〔式中、A、BおよびDは前記と同じ意味を示す。EおよびFはハロゲン原子を、R₅は低級アルキル基を、Gは窒素原子もしくは=CH-基を示す。〕特開昭56-154471号公報を参考にしてピラゾールスルホンアミド誘導体(IV)とピリミジンまたはトリアシンイソシアナート(VII)とを反応させることにより本発明化合物の一部である化合物(VIII)を合成し、次ぎにナトリウムアルコラートと反応させることによりこれも本発明化合物の一部である化合物(IX)を合成する 30

こともできる。反応式1で用いられる原料のピラゾールスルホニルイソシアナートは以下に記載する方法にてピラゾールスルホンアミドを合成し、さらに特開昭55-13266号公報に記載されている方法を参考にして合成できる。中間体であるピラゾールスルホンアミドも新規化合物であるが、その合成は以下に記したいくつかの合成ルートを適宜選択することで合成できる。

【0015】

【化5】

【0016】i) POCl_3 ii) $\text{NaSC}_6\text{H}_5\text{Ph}$ iii) $\text{Cl}_2/\text{MeCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ iv) NH_2OH v) P_2S_5 vi) NaSH vii) $\text{NaOH} \cdot \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{NaOCl}$ viii) KMnO_4 ix) 1. NaNO_2 , $\text{HCl}/2\text{SO}_2$ 銅塩x) $n\text{-BuNCO}$

〔式中A、B、D、X、YおよびZは前記と同じ意味を示す。〕

本発明に用いられる中間体のピラゾールスルホンアミドの合成例を以下参考例として記す。

【0017】参考例1

4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

1-1 5-ハイドロキシ-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸エチルの合成

エトキシメチレンマロン酸ジエチル216gをエタノール216gに溶解し、メチルヒドラジン46gを、10°Cにて加えた。その後室温にて1時間攪拌し、さらに1時間加熱還流し放置した。析出した結晶を濾過し、乾燥すると融点134~135°Cの目的化合物148gが得

られた。

1-2 5-クロル-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸エチルの合成

5-ハイドロキシ-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸エチル10gとオキシ塩化リソマレート50m1の混合物を90~100℃にて65時間攪拌した。過剰のオキシ塩化リソマレートを減圧留去し、残渣を氷水中に注入した。析出した結晶を濾過し乾燥すると融点194~195℃の5-クロル-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸4.5gが得られた。また、濾液をアンモニア水でアルカリ性とし、エーテルで抽出し乾燥後溶媒を留去すると、油状の5-クロル-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸エチル4.0gが得られた。5-クロル-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸4.5gに塩化チオニル30m1、ジメチルホルムアミド0.2m1を加え5時間加熱還流後過剰の塩化チオニルを減圧下留去し、乾燥エタノールに加えた。室温にて3時間攪拌後、溶媒を留去しエーテルを加え水洗、乾燥、溶媒留去すると5-クロル-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸エチル4.5gが得られた。目的物合計8.5g。沸点104~111℃/3mmHg

1-3 5-メルカブト-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸エチルの合成

金属ナトリウム2.2g(0.094mol)をエタノール35m1に加え溶解後ジメチルホルムアミド50m1を加え、大部分のエタノールを留去した。次に冷却下、硫化水素ガスを吹き込み、飽和させた後、5-クロル-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸エチル7.4g(0.039mol)を加えた。70~80℃にて3.5時間攪拌した後、減圧下濃縮し、残渣に氷水を加え、生じた不溶物を濾過した。濾液を酸性とした後、クロロホルム抽出し、乾燥後溶媒を留去すると、油状の目的物6.8gが得られた。放置すると固化した。融点80~82℃

1-4 4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

5-メルカブト-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸エチル7.1gと水酸化ナトリウム1.6gの水溶液20m1を、28%アンモニア水100m1に加えた。この水溶液に6%NaOCl水溶液61gを5~10℃にて加えた。析出した結晶を濾過し、水洗して得られたスルホンアミド5.6gを水に懸濁し、過マンガン酸カリウム5.5gの飽和水溶液を室温にて加えた。室温にて激しく攪拌した後、濾過し濾液を酸性として酢酸エチルで抽出した。乾燥後溶媒を留去すると、目的物の結晶1.8gが得られた。融点102~104℃

1-5 4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

(別法) 5-メルカブト-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸エチル3.0gの酢酸50m1溶液に1.5~

20℃にて塩素ガスを吹き込みながら攪拌した。次に窒素ガスを吹き込みながら攪拌した。次に窒素ガスを吹き込んだ後、反応混合物を氷水中に注ぎベンゼン抽出、乾燥、溶媒留去し油状の4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホニルクロライド(融点130/1.2mmHg)を得た。

【0018】 上記のようにして得られたスルホニルクロライドをテトラハイドロフラン20m1に溶解し、氷冷下28%アンモニア水50m1に加えた。室温にて2時間攪拌した後、減圧濃縮し析出した結晶を濾過し、水洗し、さらにn-ヘキサンにて洗浄した。乾燥後、1.3gの目的物を得た。融点は先に合成したものに一致した。

【0019】参考例2

4-メトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

上記参考例1に従って合成した。融点127~128℃

各中間体の物性は以下の通りである。

【0020】5-ハイドロキシ-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸メチル

融点111~113℃

5-クロル-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸メチル

融点70~71℃

5-メルカブト-1-メチルピラゾール-4-カルボン酸メチル

融点64~65℃

参考例3

4-クロル-1,3-ジメチルピラゾール-5-スルホンアミドおよび1,3-ジメチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

3-1 1,3-ジメチル-5-メルカブトピラゾールの合成

キレン630m1に1,3-ジメチル-5-ハイドロキシピラゾール84g(0.75モル)を加え、110~120℃に加熱した。五硫化磷65.3g(0.294モル)をすこしづつ加えた後、さらに1.5時間加熱還流した。熱時濾過後溶媒を留去すると目的物の結晶21.4gが析出した。融点130~132℃

3-2 4-クロル-1,3-ジメチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

酢酸100m1に上記で得られた1,3-ジメチル-5-メルカブトピラゾール12g(0.094モル)および水15m1を加えた。このなかに10℃で塩素ガスを飽和になるまで吹き込んだ。2時間攪拌した後これを氷水中に加え、エーテルで抽出し、水洗した。乾燥後、エーテルを留去したところ油状の4-クロル-1,3-ジメチルピラゾール-5-スルホニルクロライド19.5gを得た。これをテトラヒドロフラン50m1に溶解さ

11

せ、10℃以下の温度で28%アンモニア水130ml中に滴下した。室温にて3時間攪拌した後溶媒の一部を濃縮すると結晶が析出した。これを濾過して目的物結晶10.8gを得た。融点 135~138℃

3-3 1, 3-ジメチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

上記参考例3-2において目的物であるスルホンアミドを濾過した際の濾液をベンゼンで数回洗浄した。洗浄後、水の一部を減圧下留去し濃縮したのち酢酸エチルで抽出した。抽出液を乾燥、濃縮し、目的物4.0gを得た。融点 63~66℃。

【0021】参考例4

1, 3-ジメチル-4-ニトロピラゾール-5-スルホンアミドの合成

4-1 5-クロル-1, 3-ジメチル-4-ニトロピラゾールの合成

90%濃硝酸10mlに濃硫酸35gを加え、75~85℃にて5-クロル-1, 3-ジメチルピラゾール13g(0.1モル)を滴下した。滴下後75~85℃にて1.5時間攪拌し反応混合物を氷に注ぎ、析出した固体を濾過、水洗、乾燥すると目的物14.5gが得られた。融点 70℃

4-2 5-ペンジルチオ-1, 3-ジメチル-4-ニトロピラゾールの合成

ナトリウムメトキシド21gのジメチルホルムアミド400ml溶液に氷冷下ベンジルメルカプタン50.8g(0.41モル)を加え、その後5-クロル-1, 3-ジメチル-4-ニトロピラゾール65.2g(0.37モル)を加えた。反応混合物を室温で3時間攪拌した後ジメチルホルムアミドを減圧下留去し、残渣を氷水にあけた。析出した固体を濾過し水およびn-ヘキサンで洗浄後乾燥すると、目的物82.4gが得られた。融点 82~83℃

4-3 1, 3-ジメチル-4-ニトロピラゾール-5-スルホンアミドの合成

5-ペンジルチオ-1, 3-ジメチル-4-ニトロピラゾール40g(0.152モル)を水30mlを含む酢酸300mlに溶解させこの溶液に3~8℃にて塩素ガスを吹き込みながら1.5時間攪拌した。次に反応混合物を氷水中に注ぎ、エーテル抽出することによって粗製の1, 3-ジメチル-4-ニトロピラゾール-5-スルホニルクロライドを油状物として得た。

【0022】ここで得られたスルホニルクロライドを少量のテトラヒドロフランに溶解させ、これを28%アンモニア水150mlに氷冷下加えた。室温で攪拌5時間後、減圧下濃縮して得られた固体を濾過し水およびn-ヘキサンで洗浄後乾燥すると、目的物19.6gが得られた。融点 138~140℃

参考例5

1, 3-ジメチル-4-ジメチルスルファモイルピラゾ

12

ール-5-スルホンアミドの合成

5-1 N, N-ジメチル-(5-クロル-1, 3-ジメチルピラゾール)-4-スルホンアミドの合成

150mlのクロルスルホン酸に冷却下5℃以下で5-クロル-1, 3-ジメチルピラゾール30g(0.23モル)を滴下した。滴下後100℃で8時間加熱攪拌した。その後温度を80℃にさげこれに塩化チオニル36gを30分かけて滴下した。滴下後100℃で2時間攪拌した。その後反応混合物を氷水で冷却した後、これを注意ぶかく氷水にあけたところ粗5-クロル-1, 3-ジメチルピラゾール-4-スルホニルクロライド50gが結晶として得られた。

【0023】次にジメチルアミン40gをテトラヒドロフラン250mlに溶解させ、これに氷冷下上記スルホニルクロライドを加え室温で3時間攪拌した。反応後テトラヒドロフランを減圧留去し、残渣にエーテルを加え、水洗、乾燥、溶媒留去することにより目的物4.7gが得られた。融点 53~55℃

5-2 N, N-ジメチル-(5-ペンジルチオ-1, 3-ジメチルピラゾール)-4-スルホンアミドの合成

参考例4-2に従い、N, N-ジメチル-(5-クロル-1, 3-ジメチルピラゾール)-4-スルホンアミドを原料として得た。融点 108~109℃

5-3 1, 3-ジメチル-4-ジメチルスルファモイルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

参考例4-3に従いN, N-ジメチル-(5-ペンジルチオ-1, 3-ジメチルピラゾール)-4-スルホンアミドを原料として得た。融点 209~210℃

参考例6

4-(2, 4-ジクロルベンゾイル)-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

6-1 5-クロル-4-(2, 4-ジクロルベンゾイル)-1-メチルピラゾールの合成

4-(2, 4-ジクロルベンゾイル)-5-ヒドロキシ-1-メチルピラゾール40g(0.148モル)をオキシ塩化燐150mlに加え、100℃で6時間加熱した。反応後、オキシ塩化リンを減圧留去し、氷水中に加え、ベンゼンで抽出した。溶媒を留去し、目的物5.2.3gを油状物として得た。

6-2 4-(2, 4-ジクロルベンゾイル)-1-メチル-5-メルカブトピラゾールの合成

5-クロル-4-(2, 4-ジクロルベンゾイル)-1-メチルピラゾール50g、水硫化ナトリウム二水塩(70%)225gおよびエタノール1000mlの混合物を5時間加熱還流した。反応終了後エタノールを減圧下で留去し、次いで水500mlをこれに加えベンゼンで抽出した。水層を濃塩酸にて酸性としクロロホルムで洗浄し、有機層を水洗後、乾燥し、溶媒を留去して目的物41.4gを得た。融点 81~83℃

6-3 4-(2, 4-ジクロルベンゾイル)-1-メ

13

チルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

4-(2,4-ジクロルベンゾイル)-1-メチル-5-メルカブトピラゾール 12.5 g、酢酸 120 ml および水 20 ml の混合物に塩素ガスを 3~8 °C で 1.5 時間吹き込んだ。反応終了後、反応液を氷水にあけ、析出した固体を濾過し水で洗浄後乾燥した。ここで得られたスルホニルクロライドを少量のテトラヒドロフランに溶解させ、これを 28% アンモニア水 100 ml に氷冷下加えた。室温で攪拌 2 時間後、減圧下濃縮して得られた固体を濾過し水および n-ヘキサンで洗浄後乾燥すると、目的物 8.6 g が得られた。融点 165~167 °C

参考例 7

4-エトキシカルボニル-1,3-ジメチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

濃塩酸 18 ml、酢酸 18 ml、リン酸 10 ml の混合溶液中に 5-アミノ-1,3-ジメチルピラゾール-4-カルボン酸エチル 9.15 g (0.05 モル) を加えた。-10 °C に冷却し、水 7.6 ml に溶解した亜硝酸ナトリウム 3.8 g を滴下した。次に二酸化イオウの酢酸飽和溶液 60 ml に塩化第一銅 1.0 g を加え、0 °C に冷却した中へ先に調製した溶液を少しづつ加えた。滴下終了後 10 °C で 1 時間攪拌後反応液を氷水中に注ぎ、エーテル抽出することによって粗製の 4-エトキシカルボニル-1,3-ジメチルピラゾール-5-スルホニルクロライド 7.2 g を得た。ここで得られたスルホニルクロライドをテトラヒドロフラン 16 ml に溶解させ、10 °C 以下の温度でこれを 28% アンモニア水 40 ml に氷冷下加えた。室温で攪拌 3 時間後、減圧下濃縮して得られた固体を濾過し水で洗浄後乾燥すると、目的物 5.8 g が得られた。融点 116~118 °C

参考例 8

1,3-ジメチル-4-メトキシカルボニルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

5-アミノ-1,3-ジメチルピラゾール-4-カルボン酸メチルより参考例 7 に準じて合成した。融点 162~164 °C

参考例 9

4-エトキシカルボニル-1-フェニルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

5-アミノ-1-フェニルピラゾール-4-カルボン酸エチルより参考例 7 に準じて合成した。融点 197~200 °C

参考例 10

4-エトキシカルボニルピラゾール-5-(3)-スルホンアミドの合成

5-(3)-アミノピラゾール-4-カルボン酸エチルより参考例 7 に準じて合成した。融点 179~180 °C

参考例 11

4-ブロキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

10

20

30

40

50

14

水酸化ナトリウム 4.74 g を含む 50% メタノール水 100 ml に、4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミド 13.8 g を加え、4.5 分間加熱還流した。反応後溶媒を留去し、残渣に 30 ml の水を加え、さらに 10% 塩酸水を加えた。ここで析出した結晶を濾別したところ 4-カルボキシ-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの結晶 11.8 g が得られた。融点 192~195 °C

次いでここで得られたスルホンアミド 6.13 g を n-ブタノール 60 ml 中で塩化水素ガスを吹き込みながら 80 °C にて 3 時間加熱した。n-ブタノールを留去後再度 n-ブタノール、塩化水素で 80 °C、3 時間加熱した。n-ブタノール留去後得られた粗結晶をベンゼンで再結晶して目的物 5.8 g を得た。融点 96~99 °C

参考例 12

1-メチル-4-n-ブロボキシカルボニルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

参考例 11 に準じて合成した。融点 71~73 °C

参考例 13

1-メチル-4-1-ブロボキシカルボニルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

参考例 11 に準じて合成した。融点 112~115 °C

参考例 14

4-(2-クロルエトキシカルボニル)-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

参考例 11 に準じて合成した。融点 107~110 °C

参考例 15

4-(2-エトキシエトキシカルボニル)-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

参考例 11 に準じて合成した。融点 62~67 °C

参考例 16

4-アリルオキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

参考例 11 で合成した 4-カルボキシ-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミド 8.2 g にアリルアルコール 80 ml、メタンスルホン酸 5 ml を加え 1.8 時間加熱還流した。溶媒留去後氷水中に注ぎ、ベンゼンで抽出した。乾燥溶媒留去後目的物 10.7 g を得た。油状物質。

【0024】参考例 17

1-メチル-4-プロパギルオキシカルボニルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

参考例 16 に準じて合成した。融点 121~124 °C

参考例 18

1-ベンジルオキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

参考例 11 で合成した 4-カルボキシ-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミド 1.03 g をテトラヒドロフラン 10 ml に加え、トリエチルアミン 0.51 g を添加した。室温で 10 分間攪拌した後ベンジルプロマイ

15

ド 0.86 g を加え、20時間攪拌した。析出固体を濾過後、濾液を水中に注ぎベンゼンで抽出した。乾燥、溶媒留去を行うことで目的物 1.2 g を得た。油状物質。

【0025】参考例19

4-エトキシカルボニルメチルオキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

参考例18に準じて合成した。融点 70~75°C

参考例20

1, 4-ジメチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

5-アミノ-1, 4-ジメチルピラゾールより参考例7に準じて合成した。融点 119~121°C

参考例21

4-ブロム-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

1-メチル-5-アミノピラゾール 9.7 g、酢酸 40 m l の溶液中に 20°C で臭素 1.6 g を滴下し、1 晩放置した。生成した固体を濾取し、水に溶解し炭酸カリウム水溶液でアルカリ性になると、固体が析出した。ベンゼン:ヘキサンの混合溶媒で再結晶し 5-アミノ-4-ブロム-1-メチルピラゾール 13.1 g を得た。融点 108~110°C

次に参考例7に準じて目的物を合成した。融点 120~125°C

参考例22

4-エトキシカルボニル-3-エチル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

1-エトキシプロピリデンシアン酢酸エチル 19.7 g をエタノール 50 m l に加え、10°C 以下でメチルヒドラジン 4.6 g を滴下した。滴下後 1 時間加熱還流し、その後溶媒を留去すると、5-アミノ-4-エトキシカルボニル-3-エチル-1-メチルピラゾール 16.5 g が得られた。融点 71~73°C

次に参考例7に準じて目的物を合成した。融点 109~113°C

参考例23

1-n-ブチル-4-エトキシカルボニルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

参考例22に準じてエトキシメチレンシアン酢酸エチルと n-ブチルヒドラジンより 5-アミノ-1-n-ブチル-4-エトキシカルボニルピラゾールを合成した。融点 56~57°C

次に参考例7に準じて目的物を合成した。

油状物質

参考例24

4-エトキシカルボニル-1-エチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

参考例10で得られたスルホンアミド 3.5 g にジエチル硫酸 1.36 g を加え、150°C にて 1.5 時間加熱攪拌した。反応混合物を冷却後、酢酸エチル 30 m l 、

50 参考例27

16

氷水 30 m l 及び炭酸水素ナトリウム飽和水溶液 20 m l を加え、室温にて 30 分攪拌した後、6 N 塩酸 10 m l を加えた。酢酸エチル層を乾燥、溶媒留去して 4-エトキシカルボニル-1-エチルピラゾール-5-スルホンアミドと 4-エトキシカルボニル-1-エチルピラゾール-3-スルホンアミドの混合物 2.8 g を得た。シリカゲルクロマトグラフ (溶離液: 酢酸エチル/メタノール = 5/1) にて前記混合物より目的物 0.4 g を分離した。融点 147~152°C

参考例25

4-エトキシカルボニル-1-t-ブチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

25-1 1-t-ブチルピラゾール-4-カルボン酸エチルの合成
濃硫酸 15.5 g、リン酸 (8.5%) 60 m l、水 200 m l の混合溶液中に、3-アミノ-1-t-ブチルピラゾール-4-カルボン酸エチル 31.7 g を溶解し、0~5°C に冷却した中に、水 40 m l に溶解した亜硝酸ナトリウム 11.4 g を滴下した。このジアゾ化反応液を 50% 次亜磷酸水溶液に室温にて滴下した。室温で 1.5 時間攪拌後、pH 6 になるまで 28% アンモニア水を加え、エーテル抽出、水洗、乾燥、溶媒留去を行うことにより油状の目的化合物 29.1 g が得られた。

25-2 4-エトキシカルボニル-1-t-ブチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

1-t-ブチルピラゾール-4-カルボン酸エチル 9.8 g を乾燥エーテル 100 m l に懸濁し、-60°C 以下に冷却した。次いでリチウムジイソプロピルアミド (1.2 倍モル) エーテル溶液を滴下した。そのまま 1 時間攪拌し、次いで亜硫酸ガスを約 30 分間吹き込んだ。-60°C で 1 時間反応後更に室温で 2 時間攪拌した。析出した結晶を濾過乾燥し、固体の 4-エトキシカルボニル-1-t-ブチルピラゾール-5-スルホン酸リチウム塩 12 g を得た。次にこれを氷水 200 m l、ジクロルメタン 150 m l の溶液中に加え、N-クロロコハク酸イミド 6.4 g を 0~5°C の温度で加えた。室温で 45 分間攪拌後ジクロルメタン層を分離し、更に水層をジクロルメタン 100 m l で抽出し合計した。得られた 4-エトキシカルボニル-1-t-ブチルピラゾール-5-スルホニルクロライドのジクロルメタン溶液を 10°C 以下に冷却したアンモニア水 (28%) 150 m l 中に滴下した。室温にて 1 時間攪拌後、溶媒を留去すると目的のスルホンアミド 5.1 g が得られた。融点 109~111°C

参考例26

4-エトキシカルボニル-1-i-プロピルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

参考例13の方法に準じて合成した。

【0026】 融点 130~135°C

17

4-ジメチルスルファモイル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

参考例5に準じて合成した。融点 139~141℃

参考例28

1-フェニルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

5-アミノ-1-フェニルピラゾールより参考例7に準じて合成した。融点170~172℃

参考例29

4-ブロムピラゾール-5(3)-スルホンアミドの合成

5(3)-アミノ-4-ブロムピラゾールより参考例7に準じて合成した。

(1-2)

N-(エトキシカルボニル)-4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミド(別法)

乾燥したテトラヒドロフラン30ml中にカルバミン酸エチル1.0g、水素化ナトリウム0.59gを加え室温で一夜攪拌した。氷冷下、4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホニルクロライド2.8gを滴下し、次いで30℃で4時間攪拌した。溶媒を留去後冰水を加え、濃塩酸にて酸性にした。エーテル抽出後シリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより目的物1.0gを得た。融点 110~112℃

参考例1~29で得られた置換ピラゾールスルホンアミドを用いて、本発明化合物の具体的な合成例を以下説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0027]

【実施例】

実施例1

N-[4,6-ジメトキシビリミジン-2-イル]アミノカルボニル]-4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成(化合物No.8)

4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミド5.0g、乾燥炭酸カリウム4.45gのアセトン50mlの混合物にn-ブチルイソシアナート2.13gを室温で加え、加熱還流下、3時間攪拌した。反応後アセトンを減圧留去し、残渣に冰水を加え、不溶物を濾過した。濾液を塩酸で酸沈し、析出した結晶を濾別、水洗、乾燥しN-(n-ブチルカルバモイル)-4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミド5.1gを得た。融点117~119℃。次いでこれを乾燥トルエン120ml中に加え加熱還流下、ホスゲン9.1gを吹き込みその後さらに1.5時間加熱還流した。反応終了後減圧濃縮し、粗4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホニルイソシアナート(沸点 110℃/0.07mmHg)を得た。この粗スルホニルイソシアナート0.98gを2-アミノ-4,6-ジメトキシビリミジン400mgの乾燥アセトニトリル20ml溶液に加え、室温に

10

て攪拌した。生成した結晶を濾別、洗浄、乾燥することにより目的物0.8gを得た。融点170~172℃

実施例2

N-[4-メトキシ-6-メチルピリミジン-2-イル]アミノカルボニル]-4-メトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成(化合物No.2)

参考例2で得られたスルホンアミドを用いて実施例1の方法に準じてN-(n-ブチルカルバモイル)-4-メトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドを得る。融点88~90℃。さらに実施例1に準じてスルホニルイソシアナートを得、2-アミノ-4-メトキシ-6-メチルピリミジンと反応させることによって目的物を得た。融点183~184℃

実施例3

N-[4,6-ジメチルピリミジン-2-イル]アミノカルボニル]-4-クロル-1,3-ジメチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成(化合物No.15)

(1) N-(エトキシカルボニル)-4-クロル-1,3-ジメチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

乾燥アセトン30ml中に参考例3-2で得られたスルホンアミド2.1g、炭酸カリウム1.73g、クロルギ酸エチル1.41gを加え、室温にて18時間攪拌した。溶媒留去後水を加え、濃塩酸で酸性にした後エーテルで抽出した。有機層を乾燥、濃縮した後析出した粗結晶をベンゼン-ヘキサンの混合溶媒で再結晶したところ、目的物2.0gが得られた。融点106~109℃

(2) N-[4,6-ジメチルピリミジン-2-イル]アミノカルボニル]-4-クロル-1,3-ジメチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成

キレン10mlに上記化合物1.41g、2-アミノ-4,6-ジメチルピリミジン0.74gを加え、2時間加熱還流した。室温で放置すると目的物1.2gが析出した。融点191~194℃

実施例4

N-[4,6-ジメトキシビリミジン-2-イル]アミノカルボニル]-4-エトキシカルボニルピラゾール-5(3)-スルホンアミドの合成(化合物No.64)

(1) N-フェノキシカルボニル-4-エトキシカルボニルピラゾール-5(3)-スルホンアミドの合成

4-エトキシカルボニルピラゾール-5(3)-スルホンアミド8.76gのジメチルホルムアミド40ml溶液を55%水素化ナトリウム1.75gのジメチルホルムアミド15ml懸濁液に氷冷下滴下した。次にジフェニルカーボネート8.56gのジメチルホルムアミド30ml溶液を氷冷下滴下した後室温にて一夜攪拌した。析出した固体を濾取し、5%塩酸50ml、氷50gおよび酢酸エチル300mlの混合物へ加え、攪拌した。有機層を水洗後乾燥、濃縮した後析出した粗結晶をエーテルで洗浄し乾燥したところ、目的物9.0gが得られ

た。融点153~155℃

(2) N-[(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル) アミノカルボニル] -4-エトキシカルボニルピラゾール-5 (3) -スルホンアミドの合成
無水ジオキサン10m1に、上記で得られたN-フェノキシカルボニル-4-エトキシカルボニルピラゾール-5 (3) -スルホンアミド1.02g、および2-アミノ-4, 6-ジメトキシピリミジン465mgを加え、1時間加熱還流した。反応終了後ジオキサンを減圧下留去し残渣にベンゼン5m1を加え攪拌した。析出した結晶を濾過し、少量の酢酸エチルで洗浄し後、乾燥すると目的物0.92gが得られた。融点189~191℃

実施例5

N-[(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル) アミノカルボニル] -4-カルボキシ-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成 (化合物 No. 76)

実施例1で得られた化合物 (化合物 No. 8) 4.6gに10%苛性ソーダ水溶液200m1を加え60℃で1時間加熱した。冷却後濃塩酸で酸性にすると、結晶が析出した。濾取、乾燥することにより目的物2.9gを得た。融点232~238℃

実施例6

N-[(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル) アミノカルボニル] -4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成 (化合物 No. 8)

(1) N-(エトキシカルボニル) -4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミド
乾燥アセトン30m1中に4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミド4.66g、クロル蟻酸エチル2.5g、無水炭酸カリウム4.14gを加え3時間還流した。冷却後アセトンを留去し冰水を加え、不溶物を除去後塩酸で酸沈した。エーテル抽出、乾燥、溶媒留去後ベンゼン、ヘキサン混合溶媒より結晶を析出させた。得量5.4g 融点110~112℃

(2) N-[(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル) アミノカルボニル] -4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミド

トルエン20m1中に前記(1)で得られたスルホニルカーバメート2.5g、2-アミノ-4, 6-ジメトキシピリミジン1.4gを加え、トルエンを少しづつ留去させながら還流した。減少したトルエンは時々追加した。還流8時間後一部のトルエンを留去し、放置すると目的物結晶が析出した。得量 3.1g 融点170~172℃

実施例7

N-[(4-メトキシ-6-メチルトリアジン-2-イル) アミノカルボニル] -4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成 (化合

物 No. 9)

(1) N-(フェノキシカルボニル) -4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドジメチルホルムアミド10m1中に55%水素化ナトリウム0.436g、4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミド2.33gを加えた。次に氷冷下ジフェニルカーボネート2.57gを加え室温にて一晩攪拌した。次いでジメチルホルムアミドを留去後、エーテル洗浄し冰水に溶解させた。不溶物を除去後、塩酸酸性にすると固体が析出した。ベンゼンで抽出後乾燥、溶媒留去を行い、ベンゼン、ヘキサン混合溶媒より結晶を析出させた。得量 3.0g 融点103~106℃

(2) N-[(4-メトキシ-6-メチルトリアジン-2-イル) アミノカルボニル] -4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミド
無水ジオキサン10m1中に前記(1)で得られたスルホニルカーバメート1.8g及び2-アミノ-4-メトキシ-6-メチルトリアジン0.71gを加え1時間加熱還流した。反応終了後溶媒を留去し残渣にベンゼンを少量加え放置すると結晶が析出した。得量 0.8g 融点138~139℃

実施例8

N-[(4-メトキシ-6-メチルピリミジン-2-イル) アミノカルボニル] -4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成 (化合物 No. 7)

実施例6に準じてクロル蟻酸メチルを用いて、N-(メトキシカルボニル) -4-エトキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドを合成した。融点 93~95℃

次いで同様に実施例6に準じて、2-アミノ-4-メトキシ-6-メチルピリミジンと反応させることにより、目的物を得た。融点 152~154℃

実施例9

N-[(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル) アミノカルボニル] -1, 3-ジメチル-4-エトキシカルボニルピラゾール-5-スルホンアミドの合成 (化合物 No. 53)

(1) エチル (4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル) カーバメートの合成
乾燥テトラヒドロフラン50m1中に、2-アミノ-4, 6-ジメトキシピリミジン4.8gを加え、次いで水素化ナトリウム(55%)3.3gを少しづつ加えた。室温で一時間攪拌後、ジエチルカーボネート6.6gを氷冷下滴下した。室温で一夜攪拌後氷冷下濃塩酸6.8m1、次いで飽和食塩水10m1を滴下した。無機塩を除去した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過し溶媒を留去した後、n-ヘキサン及びベンゼンを加え放置すると目的物結晶が析出した。得量 4.7g

融点 62~64°C

(2) N-[(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル) アミノカルボニル] -1, 3-ジメチル-4-エトキシカルボニルピラゾール-5-スルホンアミドの合成
ジオキサン20m1中に1, 3-ジメチル-4-エトキシカルボニルピラゾール-5-スルホンアミド2g、エチル(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)カーバメート2g及び1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン2gを加え90°Cで6時間加熱した。反応後溶媒を留去し、冰水を加え、濃塩酸で酸性にした。クロロホルム抽出、無水硫酸ナトリウム乾燥、次いで溶媒留去後少量のベンゼン、n-ヘキサンを加え放置すると目的物結晶が析出した。得量 0.5g 融点144~146°C

実施例10

N-[(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル) アミノカルボニル] -4-n-プロピルオキシカルボニル-1-メチルピラゾール-5-スルホンアミドの合成
(化合物No. 81)

実施例9に準じて1-メチル-4-n-プロピルオキシカルボニルピラゾール-5-スルホンアミドとメチル(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)カーバメートより合成した。融点 167~168°C

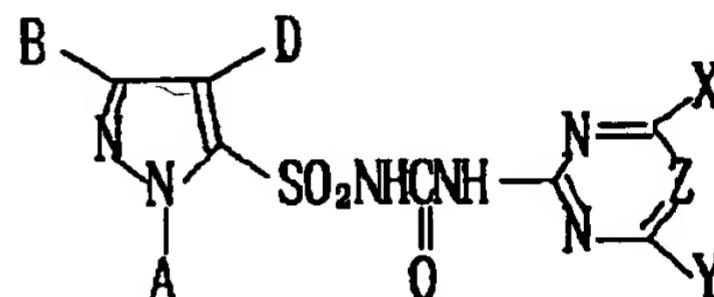
実施例11

N-[(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル) アミノカルボニル] -1, 3-ジメチル-4-メトキシカルボニルピラゾール-5-スルホンアミドの合成(化合物No. 48)

実施例9に準じて1, 3-ジメチル-4-メトキシカルボニルピラゾール-5-スルホンアミドとフェニル(4, 6-ジメトキシピリミジン-2-イル)カーバメートより合成した。融点159~161°C

10 次に上記の実施例に準じて合成した化合物の物性値を実施例1~11で合成した化合物と共に以下第1表に示すが本発明化合物はこれらに限定されるものではない。

【0028】
【0029】
【化6】



【0030】

【表1】

化合物 No.					融 点 (°C)		
	A	B	D	X	Y	Z	
1	Me	H	COOMe	Me	Me	-CH=	196~198
2	Me	H	COOMe	Me	OMe	-CH=	183~184
3	Me	H	COOMe	OMe	OMe	-N=	110~113
4	Me	H	COOMe	Me	OMe	-N=	171~172
5	Me	H	COOMe	OMe	OMe	-CH=	163~165
6	Me	H	COOEt	Me	Me	-CH=	163~165
7	Me	H	COOEt	Me	OMe	-CH=	152~154
8	Me	H	COOEt	OMe	OMe	-CH=	170~172
9	Me	H	COOEt	Me	OMe	-N=	138~139
10	Me	H	COOEt	OMe	OMe	-N=	142~144
11	Me	Me	H	Me	Me	-CH=	184~187
12	Me	Me	H	Me	OMe	-CH=	160~162
13	Me	Me	H	OMe	OMe	-N=	162~165
14	Me	Me	Cl	H	Me	-CH=	178~180
15	Me	Me	Cl	Me	Me	-CH=	181~183
16	Me	Me	Cl	Me	OMe	-CH=	165~168
17	Me	Me	Cl	OMe	OMe	-CH=	176~178
18	Me	Me	Cl	Me	Cl	-CH=	173~176
19	Me	Me	Cl	Me	O-CH ₂ CH ₂ C=		200~201
20	Me	Me	Cl	Me	Me	-N=	156~158
21	Me	Me	Cl	Me	OMe	-N=	158~160
22	Me	Me	Cl	OMe	OMe	-N=	180~183

23

24

【0031】

* * 【表2】
〔第1表 続き〕

化合物 No.	A	B	D	X	Y	Z	融点
							(°C)
23	Me	Me	NO ₂	Me	Me	-CH=	194~195
24	Me	Me	NO ₂	Me	OMe	-CH=	212~213
25	Me	Me	NO ₂	OMe	OMe	-CH=	166~168
26	Me	Me	NO ₂	Me	Cl	-CH=	218~220
27	Me	Me	NO ₂	Me	O-CH ₂	CH ₂ C=	220~222
28	Me	Me	NO ₂	Me	Me	-N=	189~191
29	Me	Me	NO ₂	Me	OMe	-N=	170~171
30	Me	Me	NO ₂	OMe	OMe	-N=	198~200
31	Me	Me	SO ₂ -NMe ₂	Me	Me	-CH=	212~215
32	Me	Me	SO ₂ -NMe ₂	Me	OMe	-CH=	206~209
33	Me	Me	SO ₂ -NMe ₂	OMe	OMe	-CH=	169~172
34	Me	Me	SO ₂ -NMe ₂	Me	Cl	-CH=	205~207
35	Me	Me	SO ₂ -NMe ₂	Me	O-CH ₂	CH ₂ C=	218~220
36	Me	Me	SO ₂ -NMe ₂	Me	Me	-N=	193~195
37	Me	Me	SO ₂ -NMe ₂	Me	OMe	-N=	175~177
38	Me	Me	SO ₂ -NMe ₂	OMe	OMe	-N=	190~193
39	Me	Me	SO ₂ -NMe ₂	Cl	NMe ₂	-N=	213~216
40	Me	H	2, 4-Cl ₂ Bnz	Me	Me	-CH=	199~201
41	Me	H	2, 4-Cl ₂ Bnz	Me	OMe	-CH=	185~188
42	Me	H	2, 4-Cl ₂ Bnz	OMe	OMe	-CH=	168~170
43	Me	H	2, 4-Cl ₂ Bnz	Me	OMe	-N=	178~180

【0032】

【表3】
〔第1表 続き〕

化合物 No.	A	B	D	X	Y	Z	融点
							(°C)
44	Me	H	2, 4-Cl ₂ Bnz	OMe	OMe	-N=	174~177
45	Me	H	2, 4-Cl ₂ Bnz	Me	Me	-N=	183~186
46	Me	Me	COOMe	Me	Me	CH=	202~204
47	Me	Me	COOMe	Me	OMe	CH=	198~200
48	Me	Me	COOMe	OMe	OMe	CH=	159~161
49	Me	Me	COOMe	Me	OMe	-N=	169~171
50	Me	Me	COOMe	OMe	OMe	-N=	173~175
51	Me	Me	COOEt	Me	Me	CH=	189~191
52	Me	Me	COOEt	Me	OMe	CH=	183~185
53	Me	Me	COOEt	OMe	OMe	CH=	144~146
54	Me	Me	COOEt	Me	Me	-N=	169~171
55	Me	Me	COOEt	Me	OMe	-N=	162~164
56	Me	Me	COOEt	OMe	OMe	-N=	166~167
57	Me	Me	COOEt	Me	Cl	CH=	185~188
58	Ph	H	COOEt	Me	Cl	CH=	160~162
59	Ph	H	COOEt	OMe	OMe	CH=	183~185

(14)

特開平6-9317

25

60	Ph	H	COOEt	Me	OMe	-N=	147~150
61	Ph	H	COOEt	OMe	OMe	-N=	152~155
62	H	H	COOEt	Me	Me	CH=	200~203
63	H	H	COOEt	Me	OMe	CH=	188~190
64	H	H	COOEt	OMe	OMe	CH=	189~191

26

【0033】

* * 【表4】
〔第1表 続き〕

化合物 No.	A	B	D	融点			
				X	Y	Z (°C)	
65	H	H	COOEt	Me	OMe	-N=	163~165
66	H	H	COOEt	OMe	OMe	-N=	158~161
67	Me	H	COO-Bu-n	Me	OMe	-CH=	109~124
68	Me	H	COO-Bu-n	OMe	OMe	-CH=	122~129
69	Me	H	COO-Bu-n	Me	OMe	-N=	110~117
70	Me	H	COO-Bu-n	OMe	OMe	-N=	127~134
71	Me	H	Me	OMe	OMe	-CH=	199~201
72	Me	H	Me	Me	OMe	-N=	125~130
73	Me	H	Br	Me	OMe	-CH=	123~132
74	Me	H	Br	OMe	OMe	-CH=	198~202
75	Me	H	Br	Me	OMe	-N=	133~137
112	Et	H	COOEt	OMe	OMe	-CH=	154~158
113	Pr-i	H	COOEt	OMe	OMe	-CH=	151~154
114	Bu-t	H	COOEt	OMe	OMe	-CH=	172~173
115	Me	H	SO ₂ -NMe ₂	Me	OMe	-CH=	194~196
116	Me	H	SO ₂ -NMe ₂	OMe	OMe	-CH=	183~185
117	Ph	H	H	OMe	OMe	-CH=	165~167
118	Ph	H	H	Me	Me	-CH=	169~171
119	H	H	Br	Me	Me	-CH=	198~200
120	H	H	Br	Me	OMe	-CH=	180~183
121	H	H	Br	OMe	OMe	-CH=	191~193

Me: メチル基 Et: エチル基 Pr-i: イソプロピル基

2,4-Cl₂Bnz: 2,4-ジクロルベンゾイル基 Ph: フェニル

基 Bu-n: n-ブチル基 Bu-t: t-ブチル基を表す。

【0036】

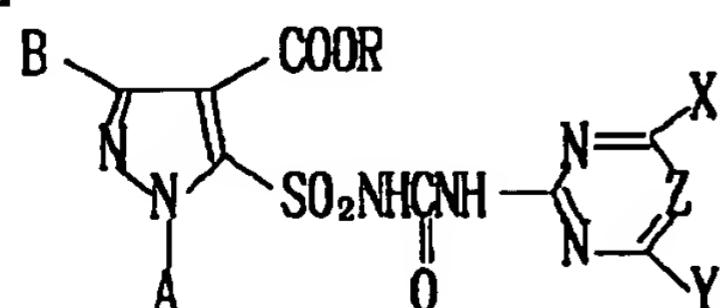
【表5】

【0034】〔第2表〕

【0035】

【化7】

40



化合物

No. A B R X Y Z 融点 (°C)

27

76	Me	H	H	OMe	OMe	-CH=	232~238
77	Me	H	Et	Me	OEt	-CH=	149~150
78	Me	H	Et	Me	Cl	-N=	167~168
79	Me	H	Pr-n	Me	Me	-CH=	139~140
80	Me	H	Pr-n	Me	OMe	-CH=	162~167
81	Me	H	Pr-n	OMe	OMe	-CH=	167~168
82	Me	H	Pr-n	OMe	OMe	-N=	126~129
83	Me	H	Pr-i	Me	Me	-CH=	172~175
84	Me	H	Pr-i	Me	OMe	-CH=	156~159
85	Me	H	Pr-i	OMe	OMe	-CH=	158~160
86	Me	H	Pr-i	Me	Me	-N=	142~146
87	Me	H	Pr-i	Me	OMe	-N=	160~163
88	Me	H	Pr-i	OMe	OMe	-N=	160~162
89	Me	H	CH ₂ CH ₂ Cl	Me	OMe	-CH=	177~179
90	Me	H	CH ₂ CH ₂ Cl	OMe	OMe	-CH=	188~190
91	Me	H	CH ₂ CH=CH ₂	Me	Me	-CH=	139~144
92	Me	H	CH ₂ CH=CH ₂	Me	OMe	-CH=	145~147

28

* * 【表6】

(第2表続き)

No.	A	B	R	融点			
				X	Y	Z	(°C)
93	Me	H	CH ₂ CH=CH ₂	OMe	OMe	-CH=	159~163
94	Me	H	CH ₂ CH=CH ₂	Me	OMe	-N=	102~105
95	Me	H	CH ₂ CH=CH ₂	OMe	OMe	-N=	138~140
96	Me	H	CH ₂ C≡CH	OMe	OMe	-CH=	159~160
97	Me	H	CH ₂ Ph	OMe	OMe	-CH=	171~172
98	Me	H	C ₆ H ₅ OEt	OMe	OMe	-CH=	99~102
99	Me	H	CH ₂ COOEt	OMe	OMe	-CH=	143~147
100	Me	Et	Et	Me	Me	-CH=	163~165
101	Me	Et	Et	Me	OMe	-CH=	161~162
102	Me	Et	Et	OMe	OMe	-CH=	148~150
103	Me	Et	Et	Me	Me	-N=	156~159
104	Me	Et	Et	Me	OMe	-N=	130~133
105	Me	Et	Et	OMe	OMe	-N=	145~147
106	Bu-n	H	Et	Me	Me	-CH=	156~159
107	Bu-n	H	Et	Me	OMe	-CH=	148~151
108	Bu-n	H	Et	OMe	OMe	-CH=	171~175
109	Bu-n	H	Et	Me	Me	-N=	150~153
110	Bu-n	H	Et	Me	OMe	-N=	148~152
111	Bu-n	H	Et	OMe	OMe	-N=	135~140

本発明化合物を除草剤として施用するにあたっては、一般には適当な担体、例えばクレー、タルク、ペントナイト、珪藻土等の固体担体あるいは水、アルコール類(メタノール、エタノール等)、芳香族炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレン等)、塩素化炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類(酢酸エチル等)、酸ア

ミド類(ジメチルホルムアミド等)などの液体担体と混用して適用することができ、所望により乳化剤、分散剤、懸濁剤、浸透剤、展着剤、安定剤などを添加し、液剤、乳剤、水和剤、粉剤、粒剤等任意の剤型にて実用に供することができる。

【0038】次に本発明化合物を有効成分とする除草剤

29

の配合例を示すがこれらのみに限定されるものではない。なお、以下の配合例において「部」は重量部を意味する。

配合例1 水和剤

本発明化合物 No. 3 50部
 ジークライトA 46部
 (カオリン系クレー：ジークライト工業(株)商品名)
 ソルボール5039 2部
 (非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物：東邦化学(株)商品名)
 カーブレックス(固結防止剤) ... 2部
 (ホワイトカーボン：塩野義製薬(株)商品名)
 以上を均一に混合粉碎して水和剤とする。使用に際しては上記水和剤を50～50,000倍に希釈して、有効成分量がヘクタール当たり0.005kg～10kgになるように散布する。

【0039】配合例2 水和剤

本発明化合物 No. 8 75部
 ジークライトA 19部
 (カオリン系クレー：ジークライト工業(株)商品名)
 ソルボール5039 2部
 (非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物：東邦化学(株)商品名)
 カーブレックス(固結防止剤) ... 4部
 (ホワイトカーボン：塩野義製薬(株)商品名)
 以上を均一に混合粉碎して水和剤とする。

【0040】配合例3 水和剤

本発明化合物 No. 12 50部
 ジークライトA 46部
 (カオリン系クレー：ジークライト工業(株)商品名)
 ソルボール5039 2部
 (非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物：東邦化学(株)商品名)
 カーブレックス(固結防止剤) ... 2部
 (ホワイトカーボン：塩野義製薬(株)商品名)
 以上を均一に混合粉碎して水和剤とする。

【0041】配合例4 水和剤

本発明化合物 No. 50 25部
 ジークライトA 71部
 (カオリン系クレー：ジークライト工業(株)商品名)
 ソルボール5039 2部
 (非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物：東邦化学(株)商品名)
 カーブレックス(固結防止剤) ... 2部
 (ホワイトカーボン：塩野義製薬(株)商品名)
 以上を均一に混合粉碎して水和剤とする。

【0042】配合例5 水和剤

本発明化合物 No. 54 50部

30

ジークライトA 44部
 (カオリン系クレー：ジークライト工業(株)商品名)
 ソルボール5039 4部
 (非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物：東邦化学(株)商品名)
 カーブレックス(固結防止剤) ... 2部
 (ホワイトカーボン：塩野義製薬(株)商品名)
 以上を均一に混合粉碎して水和剤とする。

【0043】配合例6 水和剤

本発明化合物 No. 55 45部
 ジークライトA 51部
 (カオリン系クレー：ジークライト工業(株)商品名)
 ソルボール5039 2部
 (非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物：東邦化学(株)商品名)
 カーブレックス(固結防止剤) ... 2部
 (ホワイトカーボン：塩野義製薬(株)商品名)
 以上を均一に混合粉碎して水和剤とする。

【0044】配合例7 水和剤

本発明化合物 No. 49 2部
 キシレン 78部
 ジメチルホルムアミド 15部
 ソルボール2680 5部
 (非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物：東邦化学(株)商品名)
 以上を均一に混合して乳剤とする。使用に際しては上記乳剤を10～10,000倍に希釈して有効成分量がヘクタール当たり0.005kg～10kgになるように散布する。

【0045】配合例8 フロアブル

本発明化合物 No. 56 25部
 アグリゾールS-710 10部
 (非イオン性界面活性剤：花王アトラス(株)商品名)
 ルノックス1000C 0.5部
 (アニオン性界面活性剤：東邦化学(株)商品名)
 1%ロドポール水 20部
 (増粘剤：ローン・ブラン社商品名)

40 水 44.5部
 以上を均一に混合してフロアブル剤とする。

【0046】配合例9 粒剤

本発明化合物 No. 52 0.1部
 ベントナイト 55.0部
 タルク 44.9部
 以上を均一に混合粉碎して後、少量の水を加えて機械混合作用し、押出式造粒機で造粒し、乾燥して粒剤にする。

【0047】配合例10 粒剤

50 本発明化合物 No. 53 0.5部

31

ペントナイト 55.0部
 タルク 44.5部
 以上を均一に混合粉碎して後、少量の水を加えて攪拌混合捏和し、押出式造粒機で造粒し、乾燥して粒剤にする。

【0048】配合例11 粒剤

本発明化合物 No. 55 1.0部

ペントナイト 55.0部

タルク 44.0部

以上を均一に混合粉碎して後、少量の水を加えて攪拌混合捏和し、押出式造粒機で造粒し、乾燥して粒剤にする。

【0049】また、本発明化合物は必要に応じて製剤または散布時に他種の除草剤、各種殺虫剤、殺菌剤、共力剤などと混合施用しても良い。上記の他種の除草剤としては、例えば、ファーム・ケミカルズ・ハンドブック (Farm Chemicals Handbook) 68版 (1982) に記載されている化合物などがある。

【0050】なお、本発明化合物は畑地、水田、果樹園などの農園芸分野以外に運動場、空地、線路端など非農耕地における各種雑草の防除にも適用することができ、その施用薬量は適用場面、施用時期、施用方法、対象草種、栽培作物等により差異はあるが、一般には有効成分量としてヘクタール当たり 0.005~10 kg 程度が適当である。

【0051】次に、本発明化合物の除草剤としての有用性を以下の試験例において具体的に説明する。

試験例-1 土壌処理による除草効果試験

縦 15 cm、横 22 cm、深さ 6 cm のプラスチック製箱に殺菌した洪積土壌を入れ、稻、ノビエ、メヒシバ、カヤツリグサ、コアカザ、スペリヒユ、ハキダメギク、イヌガラシを混播し、約 1.5 cm 覆土した後有効成分量が所定の割合となるように土壌表面へ均一に散布した。

【0052】散布の際の薬液は、前記配合例の水和剤を水で希釈して小型スプレーで全面に散布した。薬液散布 4 週間後に稻および各種雑草に対する除草効果を下記の判定基準に従い調査した。結果は第 3 表に示す。本発明化合物のいくつかは、ある種の作物に対して選択性を有する。

32

【0053】判定基準

5…殺草率 90%以上 (ほとんど完全枯死)

4…殺草率 70~90%

3…殺草率 40~70%

2…殺草率 20~40%

1…殺草率 5~20%

0…殺草率 5%以下 (ほとんど効力なし)

但し、上記の殺草率は、薬剤処理区の地上部生草重および無処理区の地上部生草重を測定して下記の式により求めたものである。

$$\text{殺草率} = [1 - (\text{処理区の地上部生草重} / \text{無処理区の地上部生草重})] \times 100$$

試験例-2 基葉処理による除草効果試験

縦 15 cm、横 22 cm、深さ 6 cm のプラスチック製箱に殺菌した洪積土壌を入れ、稻、メヒシバ、カヤツリグサ、コアカザ、ハキダメギク、イヌガラシ、トモロコシ、ダイズ、コムギ、トマトの種子をそれぞれスポット状に播種し約 1.5 cm 覆土した。各種植物が 2~3 葉期に達したとき、有効成分量が所定の割合となるよう基葉部へ均一に散布した。

【0054】散布の際の薬液は、前記配合例の水和剤を水で希釈して小型スプレーで各種雑草の基葉部の全面に散布した。薬液散布 4 週間後に稻および各種雑草に対する除草効果を試験例-1 の判定基準に従い調査した。結果は第 4 表に示す。

試験例3 淀水条件における除草効果試験

1/5000 アールのワグネルポット中に沖積土壌を入れた後、水を入れて混和し水深 2 cm の淡水条件とする。タイヌビエ、コナギ、アゼナ、キカシグサ、ホタルイのそれぞれの種子を、上記のポットに混播し、さらにウリカワ、ミズガヤツリ、クログワイの塊茎を置床した。さらに 2.5 葉期のイネ苗を移植した。翌日、その水面へ所定の薬量になるように、薬剤希釈液をメスピペットで滴下処理した。

【0055】薬液滴下後 3 週目に各種雑草に対する除草効果を試験例 1 の判定基準に従って調査した。結果は第 5 表に示す。

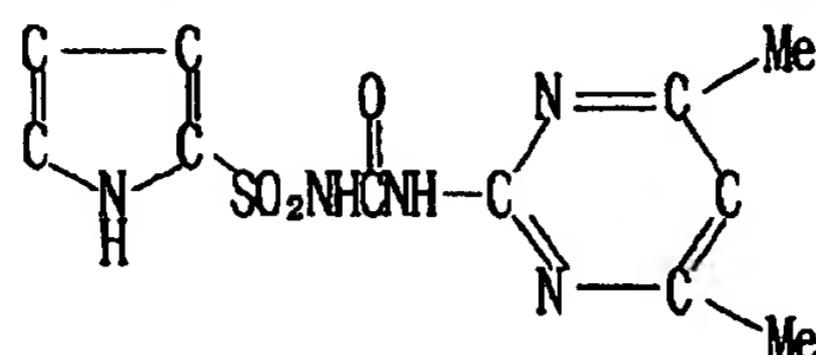
【0056】**【化8】**

40

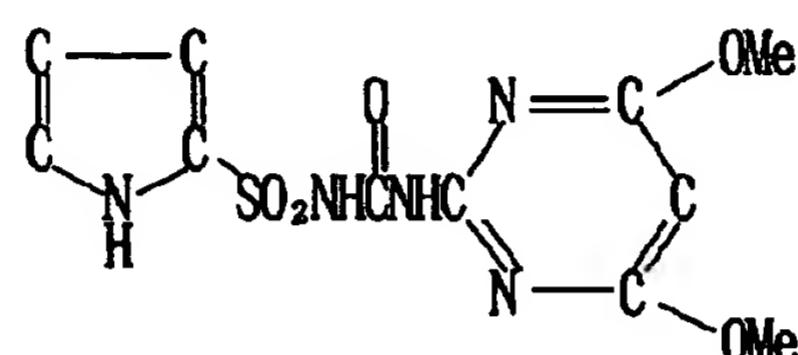
33

34

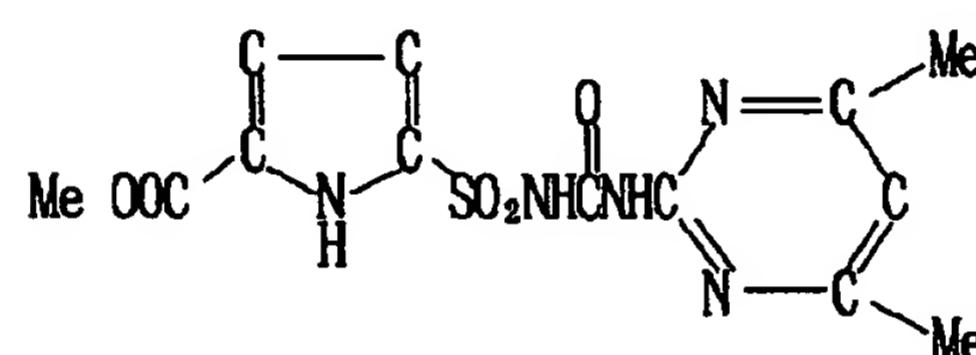
対照化合物A（特開昭56-169688号公報記載）



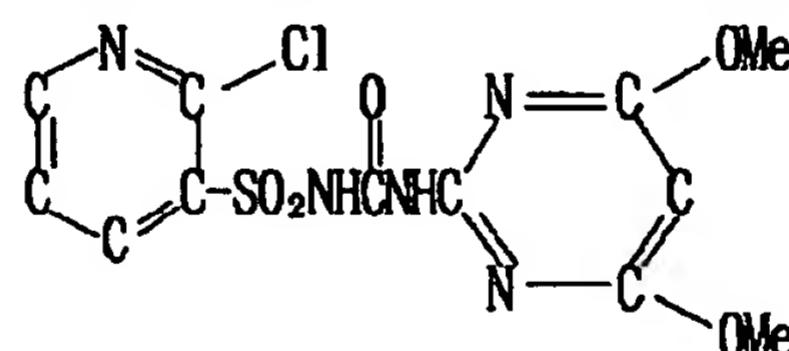
対照化合物B（特開昭56-169688号公報記載）



対照化合物C（特開昭56-169688号公報記載）



対照化合物D（特開昭55-102577号公報記載）



【0057】

【表7】
〔第3表〕

本発明 化合物 No.	有効成分 の処理量 kg/ha	イ ネ 化 合 物 工	ノ ビ エ シ バ リ グ サ	メ ヒ シ リ グ サ	カ ヤ ツ リ グ サ	コ ア カ ザ リ グ サ	ス ベ リ カ ザ リ グ サ	ハ キ ダ カ リ カ リ グ サ	イ ヌ ガ ラ シ ギ ク
No. 1	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 1	0.08	4	4	4	5	4	4	4	4
No. 2	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 2	0.08	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 3	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 3	0.08	5	5	5	5	5	5	5	5

(19)

35

No. 4	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 4	0.08	5	5	4	5	5	5	5	5
No. 5	0.16	5	5	5	5	5	4	5	4
No. 5	0.08	5	4	5	5	4	4	5	4
No. 6	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 6	0.08	4	4	4	5	4	4	4	4
No. 7	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 7	0.08	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 8	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 8	0.08	5	5	5	5	5	5	5	5

36

【0058】

* * 【表8】

〔第3表 続き〕

本発明 化合物	有効成分 の処理量	イ ネ	ノ ビ エ	メ ヒ シ バ	カ ヤ ツ リ グ サ	コ ア カ リ グ サ	ス ベ リ ヒ ユ	ハ キ ダ ヒ ュ	イ ヌ ガ ラ シ
No.	kg/ha								
No. 9	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 9	0.08	5	4	4	5	4	5	5	5
No. 10	0.16	5	5	5	5	5	4	5	5
No. 10	0.08	5	4	5	5	4	3	4	4
No. 12	0.16	5	5	4	5	5	5	5	5
No. 12	0.08	5	5	4	5	5	5	5	4
No. 17	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 17	0.08	5	5	5	4	5	5	5	4
No. 32	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 32	0.08	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 33	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 33	0.08	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 38	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 38	0.08	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 46	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 46	0.08	5	5	5	5	5	4	5	5

【0059】

【表9】

〔第3表 続き〕

本発明 化合物	有効成分 の処理量	イ ネ	ノ ビ エ	メ ヒ シ バ	カ ヤ ツ リ グ サ	コ ア カ リ グ サ	ス ベ リ ヒ ユ	ハ キ ダ ヒ ュ	イ ヌ ガ ラ シ
No.	kg/ha								
No. 47	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 47	0.08	5	5	5	5	5	5	5	5

37

No.48	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No.48	0.08	5	5	5	5	5	5	5	5
No.49	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No.49	0.08	5	5	5	5	5	5	5	5
No.50	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No.50	0.08	5	5	5	5	5	5	5	5
No.51	0.16	4	5	5	5	5	5	5	5
No.51	0.08	3	5	5	5	5	5	5	5
No.52	0.16	4	5	5	5	5	5	5	5
No.52	0.08	3	5	5	5	5	5	5	5
No.53	0.16	4	5	5	5	5	5	5	5
No.53	0.08	3	5	5	5	5	5	4	4
No.58	0.16	5	5	4	5	5	5	5	5
No.58	0.08	5	5	3	5	5	5	5	5

38

【0060】

* * 【表10】
〔第3表 続き〕

本発明 化合物	有効成分 の処理量	イ ネ	ノ ビ エ	メ ヒ シ バ	カ ヤ ツ リ グ	コ ア カ リ グ	ス ベ リ ヒ ユ	ハ キ ダ ヒ ュ	イ ヌ ガ ラ シ
No.	kg/ha								
No.59	0.16	5	5	4	5	5	5	5	5
No.59	0.08	5	5	4	5	5	5	5	5
No.60	0.16	5	4	0	5	5	5	5	5
No.60	0.08	5	4	0	5	5	4	5	5
No.63	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No.63	0.08	5	5	5	5	5	5	5	5
No.64	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No.64	0.08	5	5	5	5	5	5	5	5
No.71	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No.71	0.08	4	5	5	5	5	5	5	5
No.80	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No.80	0.08	5	4	4	5	5	5	5	5
No.81	0.16	5	5	4	5	5	5	5	5
No.81	0.08	5	5	4	5	5	5	5	5
No.88	0.16	5	5	4	5	5	5	5	5
No.88	0.08	5	5	4	5	5	5	5	5

【0061】

【表11】
〔第3表 続き〕

本発明 化合物	有効成分 の処理量	イ ネ	ノ ビ エ	メ ヒ シ バ	カ ヤ ツ リ グ	コ ア カ リ グ	ス ベ リ ヒ ユ	ハ キ ダ ヒ ュ	イ ヌ ガ ラ シ
No.	kg/ha								

39

40

サ ク

No.	化合物	イヌガラシ	ハキダメギク	スベリヒュウ	コアザメ	カツラグサ	メシバ	ノビエ	サリバ
No.89	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No.89	0.08	4	5	4	5	5	5	5	5
No.90	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No.90	0.08	5	5	5	5	5	5	5	5
No.92	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No.92	0.08	5	5	5	5	5	5	5	5
No.93	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No.93	0.08	5	5	5	5	5	5	5	5
No.96	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No.96	0.08	4	5	5	5	5	5	5	5
No.98	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No.98	0.08	5	5	5	5	5	5	5	5
No.101	0.16	1	5	5	5	5	3	5	5
No.101	0.08	1	5	4	5	5	3	5	5
No.102	0.16	3	5	5	5	5	5	5	5
No.102	0.08	2	5	5	5	5	5	5	5

【0062】

20 【表12】

〔第3表 続き〕

本発明 化合物 No.	有効成分 の処理量 kg/ha	イヌ ネ エ No.	メ ビ シ バ グ サ	カ ヒ ツ リ ク サ	コ ア カ リ グ サ	ス ベ リ グ サ	ハ キ ヒ リ ク サ	ヌ ダ ヒ ビ ユ ク サ	ガ ダ メ ヒ ユ ク サ
対照化合物A	0.16	3	2	2	4	3	2	2	3
対照化合物A	0.08	2	0	1	4	1	1	1	3
対照化合物B	0.16	4	4	3	3	4	3	4	4
対照化合物B	0.08	3	3	3	1	3	2	3	3
対照化合物C	0.16	3	2	2	4	3	2	2	3
対照化合物C	0.08	2	1	1	2	1	1	1	2
対照化合物D	0.16	5	4	4	4	3	3	3	4
対照化合物D	0.08	4	3	4	3	3	3	3	3

【0063】

【表13】

〔第4表〕

本発明 化合物 No.	有効成分 の処理量 kg/ha	イヌ ネ エ No.	メ ビ シ バ グ サ	カ ヒ ツ リ ク サ	コ ア カ リ グ サ	ハ キ ヒ リ ク サ	ヌ ダ ヒ ビ ユ ク サ	ト ム ト ロ コ ズ シ	
No. 1	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5
No. 1	0.08	5	4	5	5	5	5	5	4

41		42
No. 2	0.16	5 5 5 5 5 5 5 5 4 5
No. 2	0.08	5 4 5 5 5 5 5 5 3 5
No. 3	0.16	5 5 5 5 5 5 5 5 2 5
No. 3	0.08	4 4 5 5 5 5 5 5 1 4
No. 4	0.16	5 4 5 5 5 5 5 5 2 3
No. 4	0.08	4 3 5 5 5 5 5 5 0 1
No. 5	0.16	5 5 5 5 5 5 5 5 3 5
No. 5	0.08	4 4 5 5 5 4 4 5 2 4
No. 6	0.16	5 4 5 5 5 5 5 5 2 5
No. 6	0.08	5 3 5 5 5 5 5 5 1 4
No. 7	0.16	5 5 5 5 5 5 5 5 3 5
No. 7	0.08	5 4 5 5 5 5 5 5 2 3
No. 8	0.16	5 4 5 5 5 5 5 5 2 4
No. 8	0.08	4 3 5 5 5 5 5 5 1 2

【0064】

* * 【表14】

〔第4表 続き〕

本発明 化合物 No.	有効成分 の処理量 kg/ha	イ メ カ コ ハ イ ト ダ コ ト ネ ヒ ャ ア キ ヌ ト イ ム マ シ ツ カ ダ ガ モ ズ ギ ト バ リ ザ メ ラ ロ グ ギ シ コ サ ク シ
No. 9	0.16	4 3 5 5 5 5 5 5 2 3
No. 9	0.08	3 2 5 4 5 4 4 4 0 1
No. 10	0.16	5 3 5 5 5 5 5 5 2 5
No. 10	0.08	4 3 5 4 5 4 4 4 1 4
No. 46	0.16	5 5 5 5 5 5 5 5 5 5
No. 46	0.08	4 5 5 5 5 5 5 5 5 5
No. 47	0.16	5 5 5 5 5 5 5 5 5 5
No. 47	0.08	4 5 5 4 4 2 5 5 5 3
No. 48	0.16	4 5 5 5 5 5 5 5 5 5
No. 48	0.08	3 5 5 4 5 5 5 5 5 5
No. 49	0.16	5 5 5 5 5 5 5 5 5 5
No. 49	0.08	4 5 5 4 5 5 5 5 5 5
No. 50	0.16	5 5 5 5 5 5 5 5 5 5
No. 50	0.08	4 5 5 4 5 5 5 5 5 4
No. 51	0.16	4 4 5 5 5 5 5 5 4 4
No. 51	0.08	3 4 5 5 5 4 3 4 3 3

【0065】

【表15】

〔第4表 続き〕

本発明 化合物 No.	有効成分 の処理量 kg/ha	イ メ カ コ ハ イ ト ダ コ ト ネ ヒ ャ ア キ ヌ ト イ ム マ シ ツ カ ダ ガ モ ズ ギ ト バ リ ザ メ ラ ロ グ ギ シ コ
-------------------	-----------------------	---

サ ク シ

No.52	0.16	4	4	5	4	5	5	5	5	5	3
No.52	0.08	3	4	5	3	5	4	4	5	4	2
No.53	0.16	4	4	5	3	5	4	5	5	2	3
No.53	0.08	3	4	5	3	5	3	5	5	2	3
No.63	0.16	4	5	5	4	5	5	5	5	5	5
No.63	0.08	3	5	5	2	5	5	5	5	5	5
No.64	0.16	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
No.64	0.08	4	5	5	5	4	5	5	5	5	5
No.90	0.16	4	4	5	5	5	5	5	5	0	1
No.90	0.08	3	3	5	5	4	5	5	5	0	0
対照化合物A	0.16	4	4	4	4	4	4	4	4	4	2
対照化合物A	0.08	3	4	4	4	4	4	4	4	3	2
対照化合物B	0.16	3	3	3	3	3	3	3	4	2	2
対照化合物B	0.08	3	2	2	3	3	2	3	3	1	2
対照化合物D	0.16	3	4	3	3	4	3	3	3	2	2
対照化合物D	0.08	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2

【0066】

20 【表16】

〔第5表〕

本発明 化合物 No.	有効成分 の処理量 kg/ha	イ	タ	コ	ア	キ	ホ	ウ	ミ	ク	ロ
		ネ	イ	ナ	ゼ	カ	タ	リ	ズ	ガ	グ
		ヌ	ギ	ナ	シ	ル	カ	イ	ワ	ヤ	ワ
		ビ	グ	イ	シ	ル	カ	ガ	ツ	イ	リ
2	0.04	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5
2	0.02	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5
2	0.01	0	4	5	5	5	5	5	5	5	5
3	0.04	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3	0.02	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5
3	0.01	0	4	5	5	5	5	5	5	5	5
7	0.04	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5
7	0.02	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5
7	0.01	0	4	5	5	5	5	5	5	5	5
8	0.04	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5
8	0.02	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5
8	0.01	0	4	5	5	5	5	5	5	5	5
46	0.02	1	5	5	5	5	5	5	5	5	5
46	0.01	0	4	5	5	5	5	5	5	5	5
46	0.005	0	4	5	5	5	5	5	5	5	5

【0067】

【表17】

〔第5表 説き〕

本発明	有効成分	イ	タ	コ	ア	キ	ホ	ウ	ミ	ク	ロ
		ネ	イ	ナ	ゼ	カ	タ	リ	ズ	ガ	グ

45
化合物 の処理量
No. kg/ha

ヌ ギ ナ シ ル カ ガ グ
ビ グ イ ワ ャ ワ
エ サ ツ イ
リ

47	0.02	0 5 5 5 5 5 5 5 5
47	0.01	0 4 5 5 5 5 5 5 5
47	0.005	0 3 5 5 5 5 5 5 4
48	0.02	0 5 5 5 5 5 5 5 5
48	0.01	0 4 5 5 5 5 5 5 5
48	0.005	0 3 5 5 5 5 5 5 4
49	0.04	0 5 5 5 5 5 5 5 5
49	0.02	0 5 5 5 5 5 5 5 5
49	0.01	0 4 5 5 5 5 5 5 5
50	0.04	0 5 5 5 5 5 5 5 5
50	0.02	0 5 5 5 5 5 5 5 5
50	0.01	0 4 5 5 5 5 5 5 5
51	0.04	0 5 5 5 5 5 5 5 5
51	0.02	0 5 5 5 5 5 5 5 5
51	0.01	0 4 5 5 5 5 5 5 5

【0068】

* * 【表18】

〔第5表 続き〕

本発明 有効成分
化合物 の処理量
No. kg/ha

イ タ コ ア キ ホ ウ ミ ク
ネ イ ナ ゼ カ タ リ ズ ロ
ヌ ギ ナ シ ル カ ガ グ
ビ グ イ ワ ャ ワ
エ サ ツ イ
リ

52	0.04	0 5 5 5 5 5 5 5 5
52	0.02	0 5 5 5 5 5 5 5 5
52	0.01	0 4 5 5 5 5 5 5 5
53	0.04	0 5 5 5 5 5 5 5 5
53	0.02	0 5 5 5 5 5 5 5 5
53	0.01	0 4 5 5 5 5 5 5 5
55	0.04	0 5 5 5 5 5 5 5 5
55	0.02	0 5 5 5 5 5 5 5 5
55	0.01	0 4 5 5 5 5 5 5 5
56	0.04	0 5 5 5 5 5 5 5 5
56	0.02	0 5 5 5 5 5 5 5 5
56	0.01	0 4 5 5 5 5 5 5 5
58	0.04	0 4 5 5 5 5 5 5 5
58	0.02	0 3 5 5 5 5 5 5 5
58	0.01	0 3 5 5 5 5 5 5 4

【0069】

【表19】

〔第5表 続き〕

47

48

本発明	有効成分	イ タ コ ア キ ホ ウ ミ ク
	ネ イ ナ ゼ カ タ リ ズ ロ	
化合物	の処理量	ヌ ギ ナ シ ル カ ガ グ
		ビ グ イ ワ ャ ワ
No.	kg/ha	エ サ ツ イ
		リ

59	0.04	0 4 5 5 5 5 5 5 5 5
59	0.02	0 3 5 5 5 5 5 5 5 5
59	0.01	0 2 5 5 5 5 5 5 5 4
63	0.04	0 4 5 5 5 5 5 5 5 5
63	0.02	0 4 5 5 5 5 5 5 5 5
63	0.01	0 3 5 5 5 5 5 5 5 4
64	0.04	1 5 5 5 5 5 5 5 5 5
64	0.02	0 5 5 5 5 5 5 5 5 5
64	0.01	0 4 5 5 5 5 5 5 5 4
71	0.04	0 4 5 5 5 5 5 5 5 5
71	0.02	0 3 5 5 5 5 5 5 5 5
71	0.01	0 3 5 5 5 5 5 5 5 4
81	0.04	0 4 5 5 5 5 5 5 5 5
81	0.02	0 4 5 5 5 5 5 5 5 5
81	0.01	0 3 5 5 5 5 5 5 5 4

【0070】

* * 【表20】
〔第5表 続き〕

本発明	有効成分	イ タ コ ア キ ホ ウ ミ ク
	ネ イ ナ ゼ カ タ リ ズ ロ	
化合物	の処理量	ヌ ギ ナ シ ル カ ガ グ
		ビ グ イ ワ ャ ワ
No.	kg/ha	エ サ ツ イ
		リ
89	0.04	0 5 5 5 5 5 5 5 5 5
89	0.02	0 4 5 5 5 5 5 5 5 5
89	0.01	0 4 5 5 5 5 5 5 5 4
90	0.04	0 5 5 5 5 5 5 5 5 5
90	0.02	0 4 5 5 5 5 5 5 5 5
90	0.01	0 3 5 5 5 5 5 5 5 4
92	0.04	0 4 5 5 5 5 5 5 5 5
92	0.02	0 3 5 5 5 5 5 5 5 5
92	0.01	0 3 5 5 5 5 5 5 5 4
93	0.04	0 4 5 5 5 5 5 5 5 5
93	0.02	0 3 5 5 5 5 5 5 5 5
93	0.01	0 3 5 5 5 5 5 5 5 4
96	0.04	0 4 5 5 5 5 5 5 5 5
96	0.02	0 3 5 5 5 5 5 5 5 5
96	0.01	0 3 5 5 5 5 5 5 5 4

【0071】

50 【表21】

〔第5表 続き〕

本発明 化合物 No.	有効成分 の処理量 kg/ha	イタコアキホウミク ネイナゼカラリズロ ヌギナシルカガグ ビグイワヤワ エサツイ リ
98	0.04	0 4 5 5 5 5 5 5 5
98	0.02	0 3 5 5 5 5 5 5 5
98	0.01	0 3 5 5 5 5 5 5 4
102	0.04	0 4 5 5 5 5 5 5 5
102	0.02	0 4 5 5 5 5 5 5 5
102	0.01	0 3 5 5 5 5 5 5 4
対照化合物A	0.04	3 2 3 3 3 3 3 3 2
対照化合物A	0.02	3 1 2 2 2 2 2 2 1
対照化合物A	0.01	2 1 1 1 1 1 1 1 0
対照化合物B	0.04	4 2 3 3 3 2 2 2 2
対照化合物B	0.02	3 1 2 2 2 2 1 2 1
対照化合物B	0.01	2 0 1 1 1 1 0 1 0
対照化合物C	0.04	3 2 2 2 2 2 2 2 1
対照化合物C	0.02	2 0 1 1 1 1 1 1 0
対照化合物C	0.01	1 0 1 1 1 1 1 1 0

【0072】

【表22】

〔第5表 続き〕

本発明 化合物 No.	有効成分 の処理量 kg/ha	イタコアキホウミク ネイナゼカラリズロ ヌギナシルカガグ ビグイワヤワ エサツイ リ
対照化合物D	0.04	4 2 3 3 3 2 3 3 2
対照化合物D	0.02	3 2 2 2 2 2 2 2 1
対照化合物D	0.01	2 1 2 2 2 1 1 1 0

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 07 D 307:00

(72)発明者 猪飼 隆

埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470日産化
学工業株式会社生物科学研究所内

(72)発明者 小口 寿彦

埼玉県南埼玉郡白岡町大字白岡1470日産化
学工業株式会社生物科学研究所内